

РОСЖЕЛДОР
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ростовский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО РГУПС)

Н.А. Мясникова, А.В. Сидашов

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И
СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ С
НАНОСТРУКТУРОЙ

Учебно-методическое пособие

Для магистров по направлению подготовки

15.04.01 Машиностроение

Ростов-на-Дону

2017

УДК 621.793

Рецензенты: доктор физико-математических наук, профессор
Ю.Ф. Мигаль (РГУПС);

Н.А. Мясникова

Методы и средства исследования структуры и свойств наноматериалов и покрытий с наноструктурой: учебно-методическое пособие для магистров по направлению подготовки 15.04.01 Машиностроение / Н.А. Мясникова, А.В. Сидашов; ФГБОУ ВО РГУПС. – Ростов н/Д, 2017. – 157 с.

Кратко рассмотрены методы и средства исследования структуры и свойств наноматериалов и нанопокровтий. Даны рекомендации по выполнению практических занятий и курсовых работ. Пособие предназначено для обучающихся в магистратуре ФГБОУ ВО РГУПС по направлению 15.04.01 «Машиностроение», профиль «Материаловедение и технология наноматериалов и покрытий». Библиогр.: 35 назв.

© Н.А. Мясникова, А.В. Сидашов 2017

© ФГБОУ ВО РГУПС, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

<u>Глава 1</u> Основные методы получения наноматериалов. Получение порошковых наночастиц	5
Практическое занятие. Подготовка модифицирующих добавок тонкого измельчения на лабораторной бисерной мельнице MicroCer (NETZSCH)	14
<u>Глава 2</u> Нанопленки и нанопокрyтия. Технологии нанесения, строение и свойства наноструктурных покрyтий	24
<u>Глава 3</u> Определение механических свойств покрyтий различного состава, способов нанесения и поверхностной обработки методом наноиндентирования	34
Практическое занятие. Определение механических характеристик экспериментальных образцов: микротвёрдость, модуль упругости, упругое восстановление, коэффициент трения, адгезионная прочность	34
<u>Глава 4</u> Методы исследования наноматериалов и наноструктурных покрyтий. Общая классификация методов	42
Практическое занятие. Исследования наноматериалов и наноструктурных покрyтий методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)	59
<u>Глава 5</u>	
Методы исследования наноматериалов и наноструктурных покрyтий. Оптические методы	66
Практическое занятие 1 Исследование поверхности методом ИК-Фурье спектроскопии на инфракрасном Фурье спектрометр Nicolet Series 380. Метод МНПВ	74
Практическое занятие 2 Проведение анализа и оценка качества структуры нанопокрyтий на исследовательском комплексе анализа изображений Thixomet	82
<u>Глава 6</u> Изучение состояния поверхностей с помощью системы анализа поверхности newview600swli	87
Практическое занятие Исследования морфологии поверхности лабораторных образцов	87
Курсовая работа. Изучение состояния поверхностей трения на субмикроуровне, сформированном под влиянием различных наноприсадок	92
<u>Глава 7</u> Расчеты физической адгезии на границе раздела компонент на основе общей теории ван-дер-ваальсова взаимодействия и оценка энергии химической связи на границе раздела компонент и ее вклада в энергию адгезионного сцепления	98

Практическое занятие Определение адгезионного сцепления между компонентами композита. Сравнение с физико-механическими и трибологическими характеристиками	104
<u>Глава 8</u> Методы модифицирования поверхностей минеральных и органических наполнителей	112
Практическое занятие Трибологические испытания композитов с различными аппретами	115
<u>Глава 9</u> Самостоятельное изучение учебного материала	123
1. Фрактальность дефектов структуры материалов. фракталы в материаловедении	123
2. Использование различных способов и технологий (дуговой и плазменной металлизации порошковыми смесями и прутками из композиционных материалов) для модифицирования поверхности металла. Метод гиперзвуковой металлизации, ионно-лучевой обработки	135
3. Контроль состояния поверхности методом акустической эмиссии по спектральному составу и амплитуде сопутствующего акустического излучения	146

Глава 1

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ.

В последние годы исследование субмикронных, нано- и кластерных материалов получило быстрое развитие благодаря существующим и потенциальным применениям во многих технологических областях, таких как электроника, катализ, магнитное хранение данных, структурные компоненты и т.п.

Субмикронные и нанокристаллические металлические и керамические материалы в настоящее время широко применяются в качестве конструкционных элементов и функциональных слоев в современных микроэлектронных устройствах, деталях авиакосмической техники, в качестве твердых износостойких покрытий обрабатывающей промышленности. Чтобы удовлетворить технологические требования в указанных областях, размер структурных элементов необходимо уменьшить до субмикронного или нанометрового масштаба. При уменьшении размера структурного элемента до нанометрового диапазона материалы демонстрируют отличные от массивного новые физико-механические свойства. Изучение наноразмерных структур (наноструктур) относится к направлению нанотехнологии. Важными составляющими этого научно-технического направления являются разработка и изучение наноструктурных материалов, исследование свойств полученных наноструктур в различных условиях. Под наноматериалами (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными и т.д.) принято понимать материалы, структурные элементы (зерна, кристаллиты, волокна, слои, поры) которых не превышают нанотехнологической границы -- 100 нм, по крайней мере, в одном пространственном направлении.

К нанотехнологиям можно отнести технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Среди основных составляющих науки о наноматериалах и нанотехнологиях можно выделить следующие: фундаментальные исследования свойств материалов на наномасштабном уровне; развитие нанотехнологий для целенаправленного создания наноматериалов, а также поиска и использования природных объектов с наноструктурными элементами, создание готовых изделий с использованием наноматериалов и интеграция наноматериалов и нанотехнологий в различные отрасли промышленности и науки; развитие

средств и методов исследования структуры и свойств наноматериалов, а также методов контроля и аттестации изделий и полуфабрикатов для нанотехнологий.

Существует два принципиально разных подхода к развитию нанотехнологии. Эти подходы условно принято называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Подход сверху-вниз основан на уменьшении размеров физических тел вплоть до получения объектов с наноразмерными параметрами. Технология снизу-вверх заключается в том, что создаваемый нанообъект "собирается" из индивидуальных атомов, молекул, биологических клеток и т.п. На возможность и перспективность такого подхода впервые указал Ричард Фейнман в выступлении на ежегодном собрании Американского физического общества в 1959 г. Практическая реализация технологии снизу-вверх стала возможной с развитием техники зондовой микроскопии, позволившей не только наблюдать нанообъекты с атомным разрешением, но и манипулировать единичными атомами и молекулами. Такая техника открывает много возможностей для манипуляции на уровне отдельных атомов и молекул, однако методы, основанные на использовании сканирующих зондов, вообще говоря, обладают низкой производительностью и высокой стоимостью.

Создание наноструктур размером порядка 10 нм является сложной технологической задачей, имеющей как практическое, так и фундаментальное значение, поскольку такие структуры образуют мост между классическим и квантово-механическим миром.

Все способы получения систем, содержащих наноразмерные частицы, можно разделить на две группы: методы диспергирования и методы агрегации. Уже сами названия этих двух групп методов указывают на принципиальную противоположность их синтетических стратегий и тактик. В первом случае необходимо тем или иным способом раздробить крупные частицы материала до наноразмеров, затратив при этом значительное количество энергии на резкое увеличение поверхности раздела твердое тело – жидкость (или газ). Так, суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в порошке металлического Ni и имеющих средний размер 0,1 мм, увеличивается в 1000 раз при их диспергировании до размера 100 нм.

Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения соединения-предшественника (прекурсора) с последующей агрегацией молекул или атомов продукта реакции. Например, при восстановлении водных растворов солей палладия газообразным H_2 атомы металлического Pd быстро собираются в крупные кристаллики, которые оседают на дно реакционного сосуда. Здесь главная задача состоит в том, чтобы найти способ, позволяющий частицам продукта расти только до наноразмеров. Однако, как нетрудно видеть, у этих двух различных способов получения

ультрадисперсных частиц материала есть один общий термодинамический враг – большой избыток поверхностной свободной энергии, который и является движущей силой самопроизвольного, если не предпринять соответствующих мер, укрупнения наночастиц с потерей их уникальных свойств, как это наглядно иллюстрирует рис.1.1

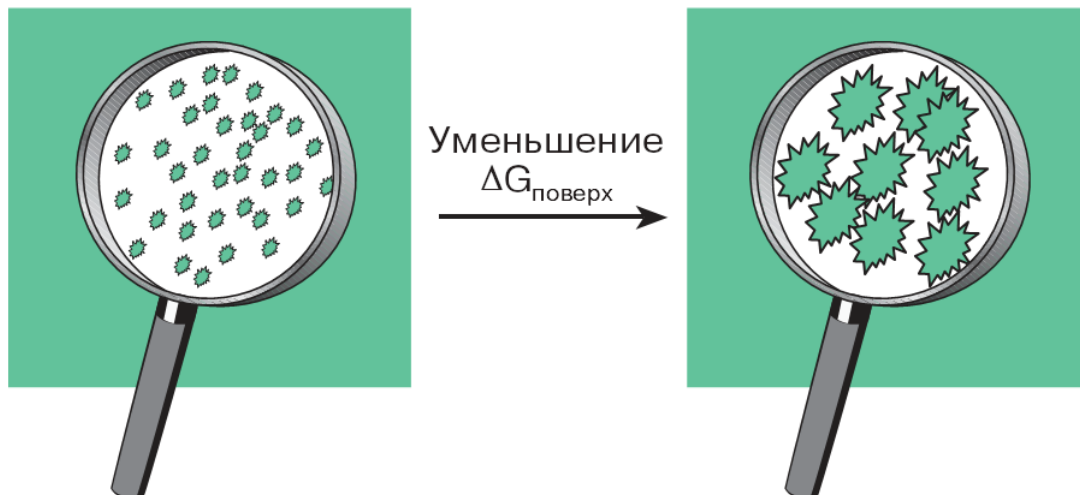


Рис.1.1 - Термодинамическая нестабильность наночастиц. Движущей силой процесса самопроизвольной агрегации этих частиц является огромный избыток поверхностной свободной энергии, который резко снижается при их укрупнении.

Имеется ряд способов, позволяющих полностью или частично предотвратить агрегацию частиц. Например, использование веществ-дисперсантов, которые вводятся в среду, содержащую наночастицы, или применение так называемой матричной изоляции наночастиц в пористых телах и др.

Основой создания или получения многих конструкционных и функциональных наноматериалов являются ультрадисперсные порошки (УДП) [1-5]. Нанопорошки можно рассматривать как самостоятельные объекты исследования и как сырье для получения консолидированных наноматериалов. Условно все методы получения нанопорошков можно разделить на физические, химические, и различные их комбинации. К физическим способам синтеза наночастиц принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв, механическое диспергирование в его различных вариантах и др. Такое различие методов является относительно условным, но отражает особенности получения наночастиц и наноматериалов: путем укрупнения отдельных атомов (подход «снизу») или различные варианты диспергирования и агрегации (подход

«сверху»). Принципиально важно, что структура наночастиц одних и тех же размеров, получаемых путем диспергирования и построением из атомов, может различаться. При диспергировании компактных материалов до наноразмеров, в получаемых частицах, как правило, сохраняется структура исходного образца. Частицы, образованные путем агрегации атомов, могут иметь другое пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру. Например, у частиц размером 3-4 нм может наблюдаться уменьшение постоянной решетки.

Кратко рассмотрим некоторые методы получения нанопорошков, которые являются наиболее востребованными.

1. Одним из самых простых на первый взгляд является метод механического помола или диспергирования в твердой фазе, который осуществляется обычно с помощью шаровых или планетарных мельниц.

Наноразмерные компоненты можно получить на лабораторной бисерной мельнице MikroCer, производства фирмы «NETZSCH», Германия, процесс измельчения (до 40-50 нм) и диспергирования в которой приводит к эффекту механоактивации, то есть изменению энергетического состояния вещества в процессе измельчения. Применение механической активации в процессе совмещения компонентов позволяет регулировать структуру и свойства композитного материала, устраняя агломерацию и равномерно распределяя частицы наполнителя в связующем. Влияние нанонаполнителей на триботехнические свойства полимерных композитов проявляется через изменение комплекса поверхностных и объемных свойств материала. Повышение когезионной прочности полимерного связующего является одной из причин улучшения триботехнических свойств нанокompозитов, повышения их износостойкости. Наночастицы оказывают сильное влияние на механизм формирования пленки фрикционного переноса на контртело, что также способствует повышению износных характеристик.

2. Получение нанопорошков с помощью взрывов. Электрический взрыв проводников с последующей конденсацией продуктов взрыва в специально созданной газовой среде (полученные в результате взрыва частицы разлетаются и, взаимодействуя с окружающей средой, быстро охлаждаясь, образуют УД-порошок заданного состава).

Этим методом можно получать УДП Al_2O_3 , где будут преобладать частицы размером меньше 3 нм.

3. Метод осаждения металлов из паровой фазы. Для испарения металлов используют ионно-плазменные, электронно-лучевые, лазерные потоки энергии. Осажденный на подложке материал собирается под высоким давлением. Степень дисперсности порошков зависит от многих параметров и, прежде всего, от

температуры подложки. Снижение температуры подложки до азотных препятствует агломерации порошков (рис.1.2).

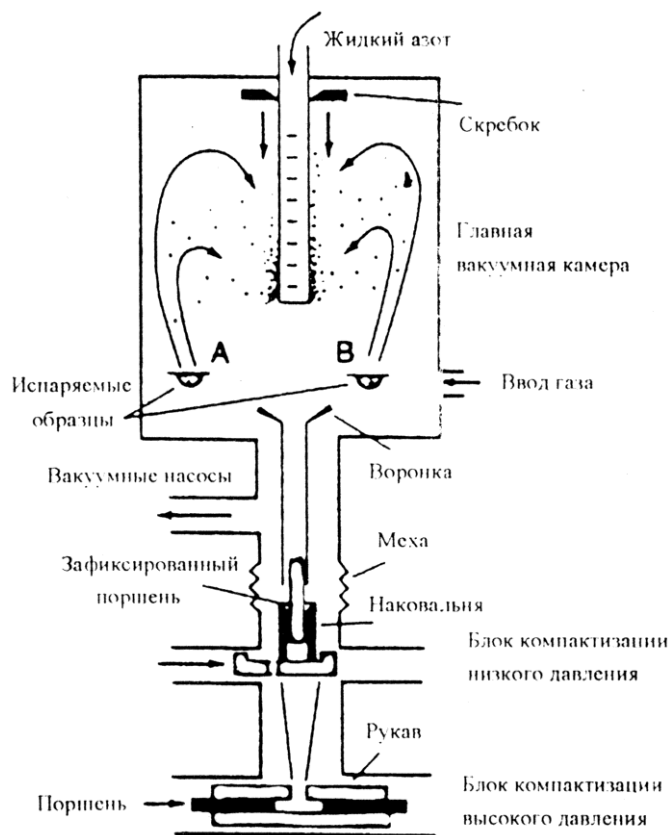


Рис. 1.2 - Схема установки с криоконденсацией для получения нанокомпозитов

Металлы (один или несколько) испаряются в вакууме и концентрируются на подложку, охлаждаемую жидким азотом. Конденсат с подложки периодически удаляется специальным устройством и перемещается в блоки для компактизации. Конденсат спрессовывают при низком и высоком давлении и превращают в консолидированный в вакууме нанокомпозит

4. Химические методы: осаждение из жидкой и газообразной фаз, термическая диссоциация неустойчивых соединений, восстановление окислов. [6-7]. В последнее время с целью повышения дисперсности порошков и предотвращения их агломерации химические методы применяются с одновременным использованием высокоэнергетических физических воздействий (СВЧ-нагрев, обработка импульсным магнитным полем (ИМП), воздействие ультразвуком).

5. Плазмохимический синтез и синтез в дуговом разряде. В нагретый до очень высокой T° газ помещают нужный материал, с ним происходят химические и физические превращения, конденсация. При резком перепаде T° до 10^5 - 10^7 гр/сек материал быстро охлаждается и кристаллизуется в виде наночастиц. Этот

метод отличается высокой производительностью. Суть метода заключается в том, что если в этот, нагретый до очень высокой температуры, газ поместить нужный материал, вплоть до самых тугоплавких (вольфрам, тантал и т.д.), то с ним начинают происходить разные, сначала химические, а затем физические превращения, в частности конденсация. Все это происходит за чрезвычайно короткое время – сотые и даже тысячные доли секунды. При этом возникает резкий перепад температур, до 10^5 – 10^7 градусов в секунду. В результате материал очень быстро охлаждается и кристаллизуется. Причем можно создать такие условия, что эта кристаллизация будет происходить в виде наночастиц. Таким способом можно получить широчайший спектр материалов с размером частиц от 10 до 100 нм.

6. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) [8]: кручение под гидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, знакопеременный изгиб. Достигается высокая степень деформации и измельчения зерна (ширина границ от 2 до 10 нм). Метод ИПД позволяет формировать в монолитных металлах и сплавах наноструктурные состояния. Основной недостаток – нестабильность их структуры при нагреве.

Получение объемных конструкционных нанокристаллических материалов.

1. Металлические материалы.

Основные методы получения: компактирование нанопорошков, кристаллизация из аморфного состояния, интенсивная пластическая деформация.

Приrost прочностных свойств достигали за счет легирования и изменения фазового состава. В последние годы – формирование у материалов микро- и нанокристаллической структуры.

Прочность нанокристаллических материалов при растяжении существенно превышает прочность крупнокристаллических аналогов (рис.1.3). Например, после равноканального углового прессования нержавеющей стали 12X18H10T (размер зерна 100нм) предел текучести увеличился в 6 раз (1340МПа). Титановые сплавы ВТ1, ВТ8 в наноструктурном состоянии (размер зерна 100нм) имеют прочностные характеристики в 1,5-2 раза выше.

2. Керамические материалы в наноструктурном состоянии. Получены спеканием дисперсных порошков (оксиды, нитриды, карбиды, бориды, силициды).

Используются как конструкционные материалы, для создания механически стойких конструкций. Характеристики: высокая T° эксплуатации,

твердость, прочность, коррозионная стойкость, повышение пластичности при низких T° , а при повышении T° проявляют свойства сверхпластичности [9,10].

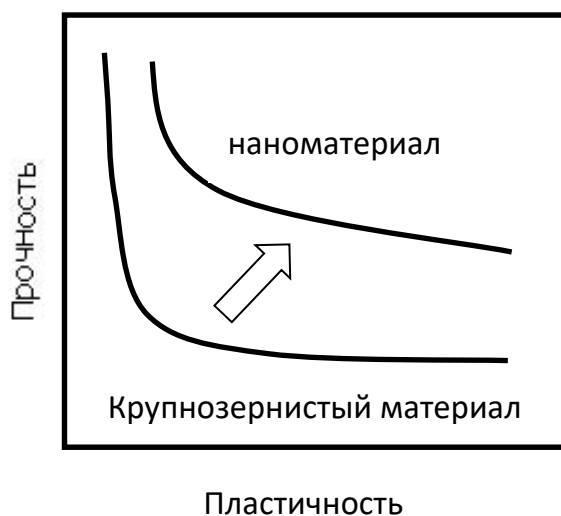


Рис.1.3 - Соотношение между прочностью и пластичностью для крупнокристаллических и нанокристаллических материалов

Например, срок службы плунжеров шахтных насосов из нанокерамики ZrO_2 в 10 раз превышает их время эксплуатации из легированной стали.

3. Фуллерены – многоатомные молекулы углерода с общей формулой C_n (от 36 до 540). Наиболее известные C_{60} и C_{70} . C_{60} – самая симметричная, состоит из 60 атомов, связанных ковалентной связью и расположенных на сферической поверхности с диаметром 1 нм (рис.1.4).

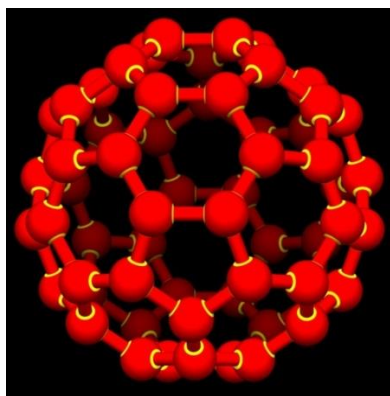


Рис. 1.4 - Молекула фуллерена C_{60}

Синтез: в дуговом разряде с применением графитовых электродов в атмосфере гелия формируется сажа, которую затем растворяют в бензоле или толуоле и из полученного раствора выделяют в чистом виде молекулы C_{60} и C_{70} в соотношении 3:1. Молекулы C_{60} в кристалле (рис.1.5) связаны между собой Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием.

Чистый фуллерен при комнатной T° является изолятором (величина запрещенной зоны 2 eV).

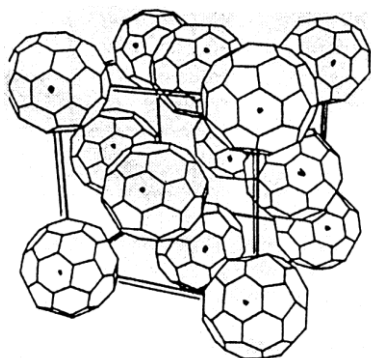


Рис.1.5 - Кристаллическая решетка C_{60}

4. Углеродные нанотрубки- один или несколько свернутых в трубку графитовых слоев (рис. 1.6). Образуются в результате химических превращений углерода при высоких T° . Диаметр – 1-10 нм, длина – десятки мкм.

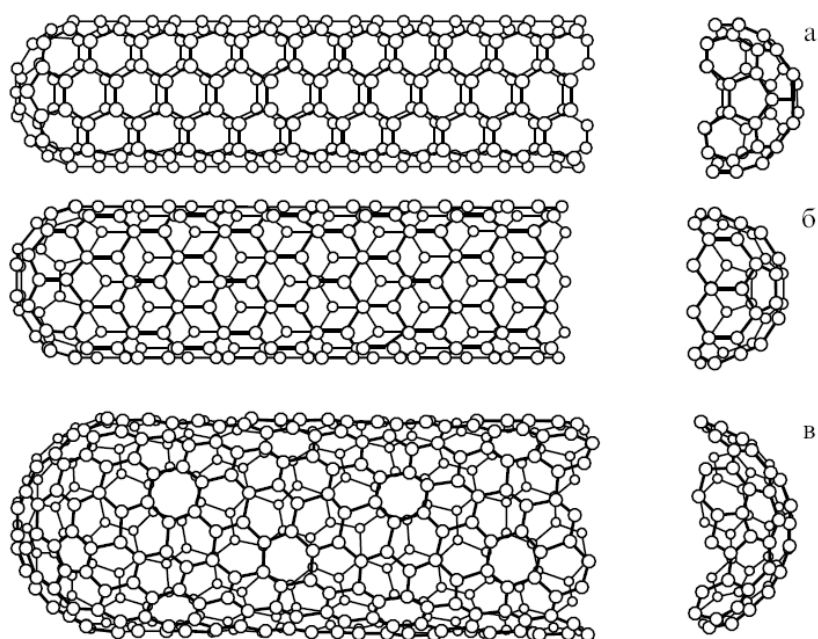


Рис. 1.6 - Примеры возможных структур нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа: а – кресельная структура; б – зигзагообразная структура; в – хиральная структура

Способы получения:

электродуговое распыление графита (рис.1.7);

абляция графита с помощью лазерного облучения;

каталитическое разложение углерода.

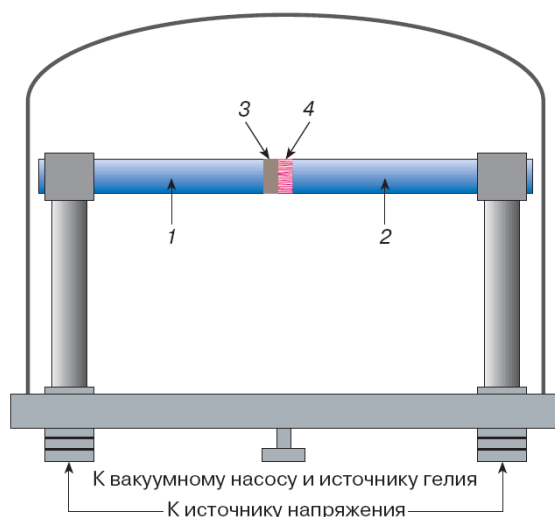


Рис. 1.7 - Принципиальная схема установки для получения углеродных нанотрубок электродуговым распылением графита.

1 – катод; 2 – анод; 3 - слой осадка, содержащего нанотрубки; 4 - плазма дуги

Идеальная одноосная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников в цилиндрическую поверхность. Их свойства не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами.

Одно из наиболее интересных свойств – аномально высокие механические характеристики. Модуль Юнга (1 ТПа) в 5-10 раз выше, а прочность на разрыв в 20 раз выше, чем у высокопрочных сталей. Нанотрубки – основа будущих материалов с уникальными механическими свойствами.

Литература к главе 1

1. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур: учебное пособие Сибирский федеральный университет 2011 г. 236 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/181129>

1. Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов [Электронный ресурс] : монография / А. Г. Колмаков, С. М., Баринов Алымов М. И. — Электрон. дан. — ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 208 с. ЭБД КнигаФонд

2. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий. Физматлит 2009 г. – 455 с. <http://www.knigafund.ru/books/207472>

3. Заводинский, В.Г. Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. - 176 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207804>

4. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005, 416 с.
5. Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации // Наука и инновации. 2005, т. 1, № 3, с. 76–87.
6. Б.В. Романовский, Е. В. Макшина. Нанокompозиты как функциональные материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004, т. 8, №2, с. 50-55.
7. Н.П. Лякишев, М.И. Алымов. Наноматериалы конструкционного назначения. //Российские нанотехнологии, 2006, № 1-2, с. 71-81.
8. И.М. Макаров, А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев. Рекристаллизация в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Физика твердого тела, 2001, вып. 1, с. 136-151.
9. И.П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
10. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития. Пер. с англ. / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. М: Мир, 2002, 292 с.
11. Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин и др. Нанотехнологии и специальные материалы. С-Петербург. Химиздат. 2009. 346 с.

Практическое занятие

Подготовка модифицирующих добавок тонкого измельчения на лабораторной бисерной мельнице MicroCer (NETZSCH)

1 Принцип работы и функции бисерной мельницы

Лабораторная мельница NETZSCH, тип **MICROCER**, это машина служащая для тончайшего измельчения и диспергирования твердых веществ в жидкостях и предназначенная для работы как с отдельными партиями продукта, так и для многопассажного режима работы (рис.1.8-1.9).

Она работает по принципу бисерных мельниц, где с помощью вала ускоряются мелющие тела в размольной камере.

Шары в свою очередь за счет потери скорости (замедления) передают часть своей энергии для измельчения твердых веществ в размалываемом материале.

Специальный вал делает возможным за счет горизонтального расположения камеры равномерную активизацию мелющих тел по всей размольной камере [1].



Рис.1.8 - Лабораторная бисерная мельница NETZSCH, тип *MICRO CER*

Поскольку процесс стабилизации частиц определяется коллоидно-химическими свойствами системы, которые зависят от взаимодействия жидких и твердых компонентов смеси, диспергирующее оборудование влияет, прежде всего, на механическое разрушение агломератов и на связанное с этим смачивание частиц. Диспергирующая система, как правило, состоит из двух частей: размольной камеры и ротора; в камеру вместе с компонентами смеси загружается бисер, вся система приводится ротором во вращательное движение. Процесс диспергирования протекает между отдельными частицами бисера, контактирующими друг с другом, а также между бисером и ротором или стенками емкости.

При осуществлении технологических процессов измельчения необходимо распределение мелкодисперсных твердых веществ в жидкой среде. Такой процесс называют обычно «диспергированием».

В процессе диспергирования разрушаются связи, возникающие между отдельными мелкими частицами твердого вещества [2].

Для переработки твердых веществ, наиболее пригодны скоростные шаровые мельницы, в дальнейшем именуемые «бисерные мельницы». В ходе диспергирования происходят три процесса:

1. Смачивание поверхности частиц твердого вещества жидкими компонентами смеси
2. Механическое разрушение агломератов до меньших размеров или до первичных частиц
3. Стабилизация первичных частиц или промежуточных агломератов с целью предотвращения повторного агломерирования (= флокуляция).

2. Процесс механического разрушения частиц при диспергировании
Как и процесс диспергирования, который разделяется на три части:

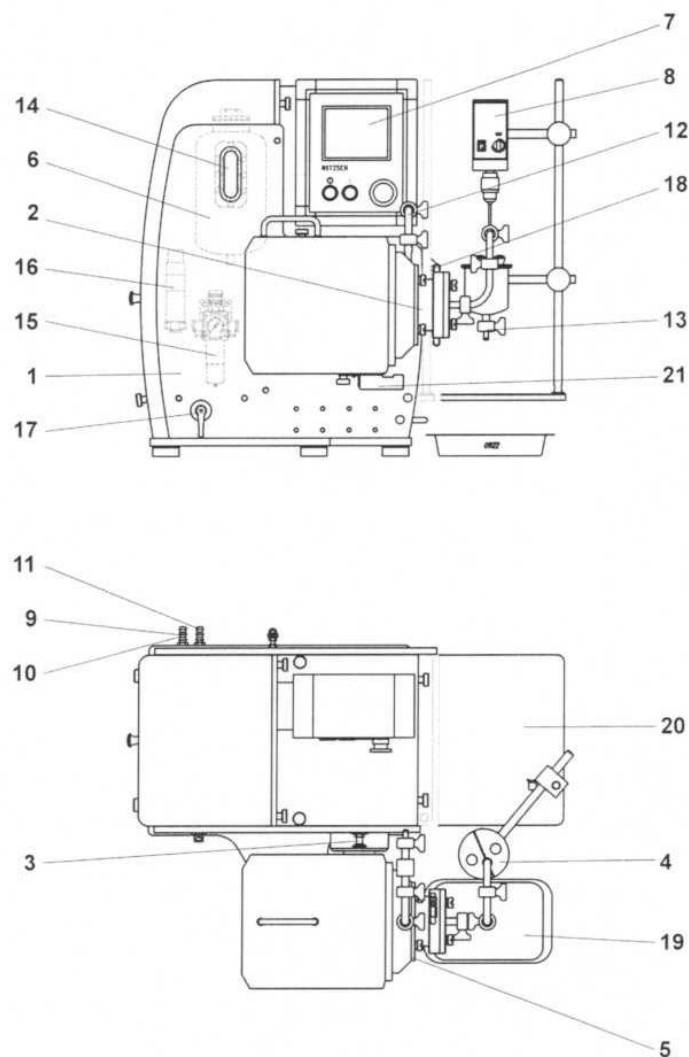
- смачивание
- механическое разрушение агломератов
- стабилизация частиц смеси

процесс механического разрушения смеси можно разделить на отдельные составляющие.

Для успешного разрушения агломератов необходимо:

- Перенести агломераты в диспергирующую среду, например, в зазор между двумя частицами бисера (пространственная составляющая процесса)
- Подвергнуть агломераты соответствующему энергетическому воздействию, чтобы размолоть их (энергетическая составляющая процесса)

1. Станина машины
2. Размольная емкость
3. Стопорный штифт
4. Промежуточная емкость
5. Днище емкости
6. Бачок для запорной
7. Табло управления
8. Мешалка
9. Подвод холодной воды
10. Отвод холодной воды
11. Подсоединение сжатого воздуха
12. Вход продукта
13. Выход продукта
14. Индикатор уровня
15. Клапан избыточного давления
16. Выключатель давления
17. Вентиль охлаждающей воды
18. Фиксатор шлангов для для охлаждающей воды
19. Поддон



20. Выдвижной ящик
21. Емкость для сбора подтеков

Рис. 1.9 – Схема установки

Образно можно сравнить разрушение агломератов с процессом раскалывания ореха с помощью молотка. Чтобы разломилась скорлупа ореха, нужно, с одной стороны, попасть молотком по ореху (пространственная составляющая процесса), а с другой – приложить необходимое механическое усилие (энергетическая составляющая процесса) [3]. Эту модель можно проследить на примере работы бисерной мельницы MicroSer.

Для простоты можно представить себе бисерную мельницу периодического действия. Рабочая камера мельницы наполняется обрабатываемой массой, в которой в процессе диспергирования должно происходить изменение одного или нескольких свойств. Так при работе с различными материалами наблюдается изменение интенсивности цвета, блеска, вязкости или размера частиц. Возьмем для примера интенсивность цвета. При сохранении постоянными всех технологических параметров процесса (загрузка бисера, вид бисера, число оборотов вала, условия охлаждения и т.д.) интенсивность цвета массы должна изменяться со временем до достижения конечного показателя. При дальнейшем диспергировании интенсивность цвета больше не меняется. Только при увеличении числа оборотов возможно дальнейшее повышение интенсивности цвета.

Это явление можно объяснить тем, что при длительном диспергировании все агломераты прошли через зоны действия максимальных усилий сдвига. Те агломераты, которые при заданных условиях диспергирования были разрушены, обеспечили наблюдаемую интенсивность цвета. Другие агломераты, имеющие повышенную прочность связей и не разрушенные при заданных условиях, остались в первоначальном виде. При повышении числа оборотов вала увеличиваются усилия сдвига и, как следствие, происходит разрушение остающихся агломератов. В результате наблюдается дальнейшее повышение интенсивности цвета.

Только при достаточной длительности процесса диспергирования и при повышенной частоте вращения можно ожидать, что все агломераты будут разрушены. Только в этом случае выполняются как пространственные, так и энергетические условия полного диспергирования компонентов смеси. Однако невысокую скорость вращения вала нельзя компенсировать увеличением длительности процесса и наоборот [4,5].

3. Проходной и циркуляционный методы

Принципиально различаются два метода работы бисерной мельницы MicroSer.

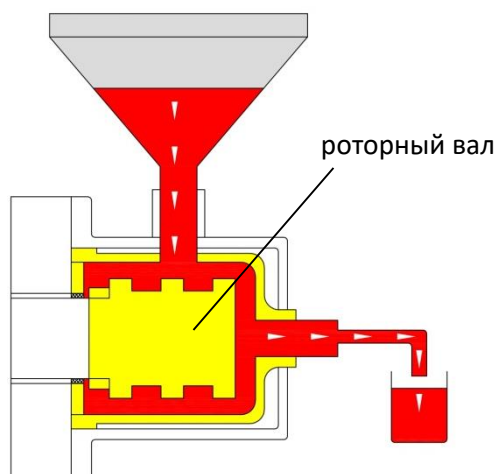


Рис. 1.10 – Проходной метод

При первом методе вся масса, прошедшая через бисерную мельницу, собирается в емкость для дальнейших работ или снова пропускается через мельницу (одно- или многократный проходной метод) (рис.1.10). При втором методе масса, непрерывно выходящая из мельницы, перекачивается в загрузочную емкость мельницы (циркуляционный метод)(рис. 1.11).

При циркуляционном методе масса движется по замкнутому кругу. Для этого она загружается в емкость и повторно перекачивается через размольную камеру по встроенной насосно-перемешивающей системе бесступенчатой регулировки.

Какой из этих методов предпочтительнее, зависит от вида обрабатываемой смеси и поставленной задачи. Легко диспергируемые агломераты разрушаются при использовании однократного проходного метода. Для обработки трудно диспергируемых веществ чаще используется циркуляционный метод.

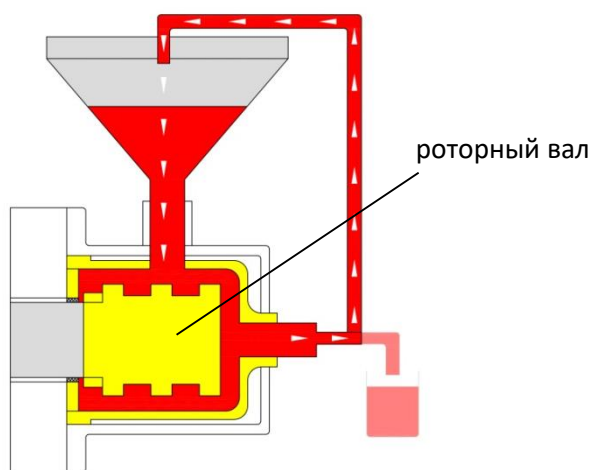


Рис.1.11 – Циркуляционный метод

Поскольку в циркуляционном методе практически каждый агломерат вещества попадает в зону действия повышенных усилий сдвига, диспергирование проходит интенсивнее. По этой причине циркуляционный метод считается более эффективным и экономичным.

4. Взаимозависимость между механической энергией и результатами диспергирования

Базовые научные исследования показали, что механическая энергия, вносимая в массу через диспергирующую систему, тесно связана с результатами диспергирования. Механическая энергия определяет энергию, которая переносится от ротора размольной системы в продукт через бисер.

Величина механической мощности (P) рассчитывается на основании числа оборотов n ротора размольной системы и производимого им вращающего момента M по следующей формуле:

$$P = 2 \pi n M$$

где: P = механическая мощность ($\text{Нм/с} = \text{Дж/с} = \text{Вт}$)

n = частота вращения (мин^{-1})

M = вращающий момент (Нм)

Чем выше будут затраты энергии, тем выше вероятность того, что даже прочные агломераты будут разрушены.

При этом не имеет значения, каким образом будет внесена в систему необходимая энергия: при повышенной частоте вращения вала и низком вращающем моменте или, наоборот, при низкой частоте вращения и высоком вращающем моменте. При постоянной нагрузке бисера и длительности процесса диспергирования результат зависит только от величины вводимой в массу механической энергии.

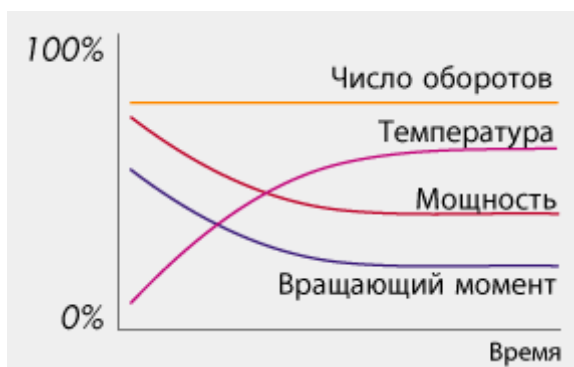


Рис. 1.12 – Диспергирование с постоянной частотой вращения

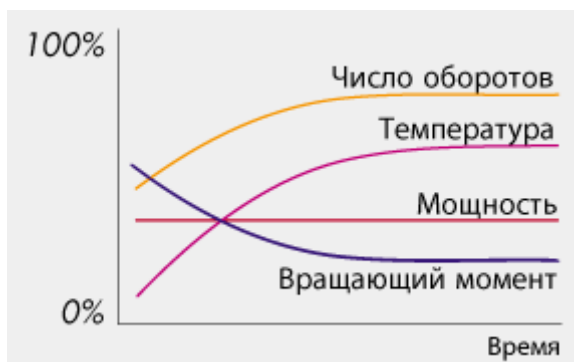


Рис. 1.13 – Диспергирование с постоянной мощностью

Величина вращающего момента напрямую зависит от реологических свойств смеси. Если в процессе диспергирования меняется вязкость смеси, то соответственно при постоянной частоте вращения меняется и величина механической мощности: при снижении вязкости механическая мощность также падает, при увеличении вязкости механическая мощность возрастает. При более интенсивном охлаждении массы величина механической мощности повышается, при менее интенсивном охлаждении падает.

Помимо геометрии ротора размольной системы и вязкости, момент, передаваемый от вала мешалки к смеси, зависит также от типа, количества и размера бисера. Высокая степень загрузки бисера повышает вращающий момент вала, а вместе с этим и вероятность того, что будет обеспечена пространственная составляющая процесса диспергирования.

5. Способы улучшения результатов диспергирования

Приведенные ранее взаимозависимости между энергетическими и временными параметрами позволяют оптимизировать процесс диспергирования и улучшить его результаты. Если желаемый эффект диспергирования не достигается, необходимо прежде всего увеличить длительность процесса. Величину вводимой в смесь механической энергии можно также увеличить, повышая частоту вращения вала. При этом результат диспергирования значительно улучшается. На результат диспергирования влияют также вид и размеры бисера: меньшие и более твердые виды бисера (например, на основе окиси циркония) также улучшают результат. Кроме того, можно увеличить (до 80%) загрузку бисера в рабочую емкость. Экономичным режимом работы бисерной мельницы является обработка смеси с высоким содержанием твердых веществ. В случае последующей флокуляции частиц можно ввести в смесь дополнительное диспергирующее устройство. В конце процесса можно откорректировать рецептуру, вводя подходящие недостающие компоненты.

6. Технологический процесс (рис.1.14)

- a. Нажать кнопку аварийного выключения.
- b. Отсоединить трубопровод от емкости.
- c. Привести размольную емкость в вертикальное положение для обслуживания.
- d. Выпуск продукта закрыть заглушкой.
- e. Снять дно емкости.
- f. Засыпать бисер в размольную камеру через приспособление для засыпки
- g. Снять приспособление для засыпки.
- h. Прикрутить дно емкости и привести емкость в горизонтальное рабочее положение.
- i. Подать измельчаемый продукт в приемную емкость.
- j. Повернуть сливной кран для продукта на край приемной емкости.
- k. Открыть подачу охлаждающей воды.
- l. Включить насос на самых низких оборотах.
- m. Как только измельчаемый продукт покажется из сливного отверстия, запустить машину на самых низких оборотах.
- n. Медленно отрегулировать рабочее число оборотов.

Очистка

- a) Средство для очистки постоянно пропускается через насос, пока он не будет выходить чистым из размольной камеры.
- b) Опорожнить машину.
- c) Подставить чашу и снять дно размольной емкости.
- d) Наклонить камеру на 15° вниз и вымыть мелющие тела спринцовкой.



Рис. 1.14 – Схема ввода в эксплуатацию

7. Указания по технике безопасности

1) Оборудование использовать только в технически безупречном состоянии, а также в соответствии с назначением, с учетом безопасности и опасности и с инструкции по эксплуатации! В частности немедленно поручать устранение неисправностей, которые могут повлиять на безопасность!

2) Оборудование эксплуатировать только, если имеются и работают все защитные устройства, напр., устройства аварийного выключения, предохранительные предельные выключатели, звукоизоляция, вытяжные устройства!

3) Перед включением оборудования убедиться, что запускающееся оборудование ни для кого не создает опасности!

Особое внимание у машин с вращающимися валами со свободным доступом необходимо уделять соблюдению следующих защитных мер:

- Волосы необходимо защищать сеткой для волос;
- Носить защитные очки;
- Надевать плотно облегающую закрытую одежду;
- Снимать перед работой на машине браслеты, кольца, свисающие цепочки и т.д. украшения.

4) Перед мойкой оборудования водой или другими моющими средствами закрыть или заклеить все отверстия, в которые не должна попадать влага по причинам безопасности или влияния на работу.

Особой опасности подвергаются электродвигатели и распределительные шкафы.

После мойки полностью удалить все средства защиты!

5) Электрооборудование оборудования эксплуатировать в надлежащем состоянии и постоянно контролировать.

Необходимые работы осуществлять незамедлительно.

Запрещается эксплуатировать электрооборудование, если оно имеет дефекты, которые могут быть опасны для работников или третьих лиц.

6) На узлах оборудования и установок, на которых проводятся работы по проверке, техобслуживанию и ремонту, необходимо отключить напряжение.

7) На участках системы и линиях, находящихся под давлением, перед открыванием сбросить давление.

8. Подготовка модифицирующих добавок

На лабораторной бисерной мельнице MicroCeg были изготовлены наноразмерные наполнители на основе шпинели магния, шпинели хрома, шпинели марганца. Для всех наполнителей были выбраны:

- циркуляционный метод работы бисерной мельницы,
- бисер 0,4 мм (иттрий-стабилизированного диоксида циркония)

Длительность процесса определялась достижением необходимого размера частиц наполнителя, а именно 40-50 нм.

Литература к практическому занятию

1. Kolb G. Grinding ink-jet pigments for printing / G. Kolb, S. Jung // European Coatings Journal, suppl. Ink Innovations – 2004. – 9. С. 12 – 13.
2. Бовенко В.Н. Влияние плотности энергии разрушения на механоактивационную способность диспергированных продуктов / В.Н. Бовенко, Л.Ж. Горобец // Физ.-техн. Пробл. Разраб. Полезн. Ископаемых. – 1988. – №1. – С. 44-49.
3. Way H. Nanoparticles: Mild Dispersion / H. Way // Chemical engineering – 2007. – JULY. – С. 44-48.
4. Mende S. Mechanical Production and Stabilization of Nanoparticles by Wet Comminution in Stirred Media Mills / S. Mende, J. Schwedes // Powder handling & processing 2006. – Vol.18. – No. 6 – С. 366-373.
5. Stenger F. The influence of suspension properties on the grinding behaviour of alumina particles in the sub-micron size range in stirred media mills. / F. Stenger, S. Mende, J. Schwedes, W. Peukert // Powder Technology – 2005. – 156 – С. 103-110.

Глава 2

НАНОПЛЕНКИ И НАНОПОКРЫТИЯ. ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ.
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ.

Первое исследование по осаждению многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты на твердую подложку было проведено К. Б. Блоджетт в 1935 году. Поэтому такие пленки называют пленки Лэнгмюра-Блоджетт или LB-пленки. На рис.2.2 приведена схема нанесения LB-пленки на подложку.

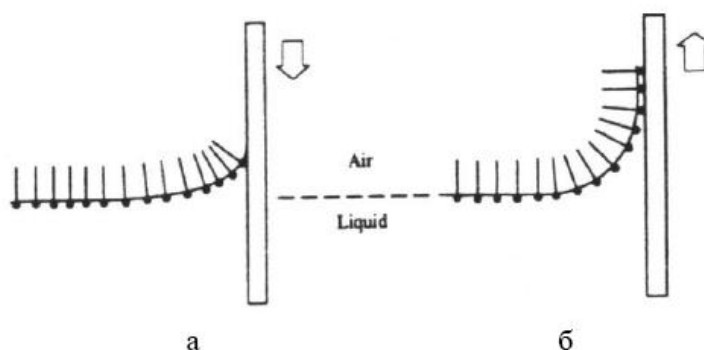


Рис.2.1- Нанесение LB-пленки на подложку. Пунктир – граница раздела сред. а) погружение очищенной подложки б) подъем подложки с пленкой.

Стоит заметить: имея одно и то же амфифильное вещество, мы можем получить как гидрофобную, так и гидрофильную пленки. Все будет зависеть от того, какая группа будет обращена к подложке. Это тоже свойство нано плёнок, из одного материала, только изменив условия нанесения, мы можем получать пленки с буквально противоположными свойствами. Пленки Лэнгмюра-Блоджетт интересны тем, что позволяют формировать упорядоченную структуру на твердой поверхности из некристаллического материала. На сегодняшний день разработан не один метод получения и нанесения этих пленок.

То, что на границе раздела двух сред молекулы само организуются без нашего вмешательства сомнения не вызывает. Этот метод позволяет получить буквально монослой амфифильных молекул на подложке.

Следующий вид пленок это плёнки полученные по золь-гель технологии. Эта технология представлена на рис.2.2. Сначала загружаем компоненты и в растворе в виде молекул или ионов они находятся, затем эти молекулы и ионы само организуются в нано частицы золя, это уже не истинный раствор, в жидкости находятся кирпичики будущего геля (диспергированный раствор). Дальше происходит агрегация (слипание) наших кирпичиков в гель.

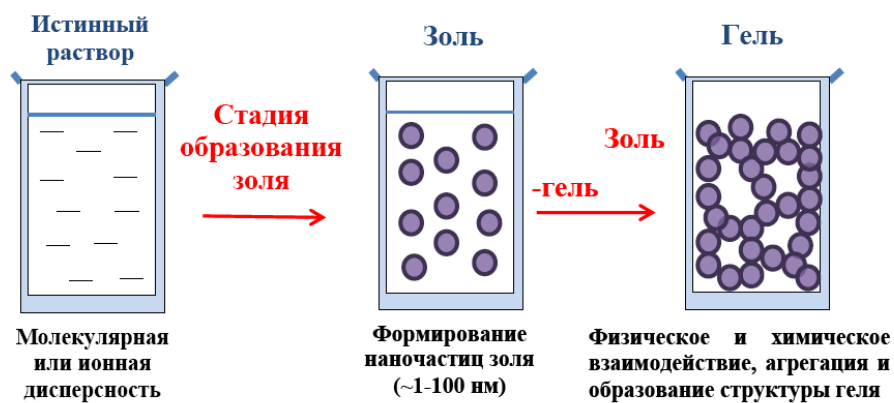


Рис.2.2- Стадии золь-гель технологии

Гель сама по себе интересная структура, состоящая из высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. Кроме того гель обладает некоторыми свойствами твердых тел. Интересным свойством геля является то, что если мы решим пересечь гелиевую реку на лодке, то сделаем это с успехом, но если захотим пройти по этой реке «аки по суху», то и это нам удастся с таким же успехом. Гель – и жидкость и твердое тело одновременно. И так как два противоположных свойства сочетаются в одном веществе, можно, по аналогии, понять, что гель тоже состоит из нано частиц.

Один из способов нанесения покрытия по золь-гель технологии показан на рис.2.3. Здесь гель наносят методом погружения.



Рис.2.3- Нанесения пленки по золь-гель технологии

Осаждение гелей получило значительное распространение в оптике, в частности так оптику просветляют.

Приведенные выше примеры пленок это примеры пленок, которые наиболее привычны, как пленка краски. Но в наше время понятие плёнки стало значительно шире. Например, пленки в электронике.

Электроника распространена повсюду и продолжает осваивать все новые и новые области. И часто слышим о неких 90, 45-нанометровых техпроцессах получения электронных компонентов. Конечно, речь идет о толщине пленки полупроводника. Никто не сомневается, что полупроводник твердое вещество, но когда это нано метровая пленка, рассматривать ее можно не только как твердое вещество, но и как жидкость, где вполне применимы такие понятия как смачиваемость.

При осаждении одного материала на подложку из другого материала возможно три варианта формирования поверхностных структур. Это послойный рост сплошной пленки (двухмерный рост) – режим Франка-Ван-дер-Мерве, образование и рост островков (трехмерный рост) – режим Волмера-Вебера и комбинированный режим – режим Странского-Крастанова, когда изначально пленка растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру. Это показано на рис. 2.4.

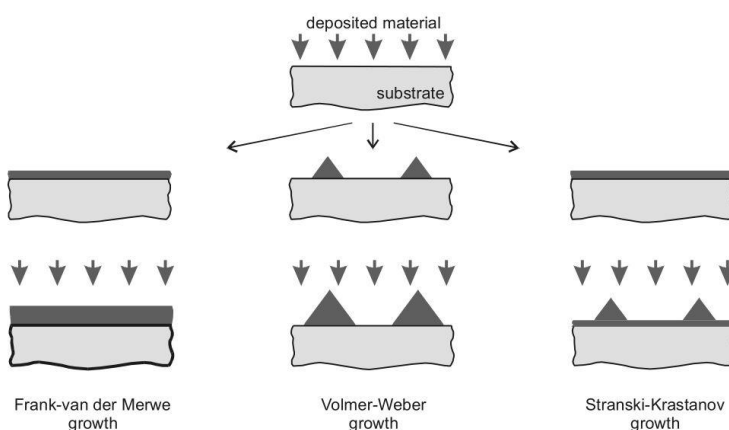


Рис.2.4- Режимы роста nano пленок

Режим формирования поверхностных структур определяется рассогласованием параметров решеток подложки и наносимого материала, а также соотношением поверхностной энергии и энергии границы раздела этих материалов.

Однородные напряженные эпитаксиальные пленки начинают расти послойно, даже когда существуют рассогласование решеток наносимого материала и подложки. Накопление энергии в напряженном состоянии по мере увеличения толщины пленки неизбежно ведет к образованию островков, что понижает общую энергию в системе. Такие превращения происходят при эпитаксии в режиме Странского-Крастанова. При этом образуются самоорганизующиеся нано кристаллические эпитаксиальные островки на монокристаллической подложке рис.2.5.

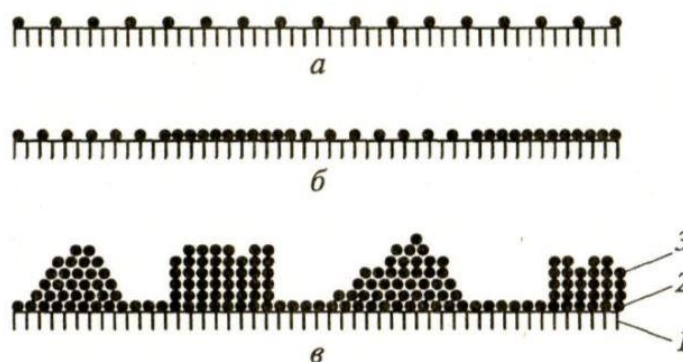


Рис.2.5- Рост пленок в режиме Странского-Крастанова. 1- подложка, 2- эпитаксиальная пленка, 3- эпитаксиальные островки а) однородная напряженная эпитаксиальная пленка; б) за счет накопления энергии в напряженном состоянии пленка становится не однородной; в) сформировавшиеся эпитаксиальные островки между однородной пленкой

Переход от двухмерного послойного роста сплошной пленки к трехмерному росту островков (2D 3D переход) имеет место, когда межатомные расстояния в кристаллической решетке осаждаемого материала больше, чем в решетке подложки. Островковая структура энергетически более благоприятна для релаксации напряжений, нежели слоистая.

Релаксация напряжений в двухмерном слое может осуществляться только в направлении, перпендикулярном плоскости этого слоя. В островке напряжения имеют возможность релаксировать как в самом островке, так и вокруг него. Предполагаемое распределение напряжений в окрестности островка показано на рис.2.6.

Поверхность островка благоприятна для понижения напряжений, максимальная величина которых – у границы с подложкой. Благодаря релаксации напряжений в объеме островка, на поверхности они минимальны. Островок имеет монокристаллическую напряженную бездислокационную структуру.

Разберемся, как формируется подобная структура. Рассмотрим поведение общей энергии системы, образуемой рассогласованными кристаллическими решетками, в зависимости от продолжительности нанесения материала, полагая, что скорость нанесения материала мала (для проявления динамических эффектов). Изменение общей энергии для этого случая схематически показано на рис.2.7. Материал, подвергающийся сжатию на подложке, наносится с постоянной скоростью вплоть до момента времени, обозначенного X. Различимы три основных периода, обозначенных, А, В и С.

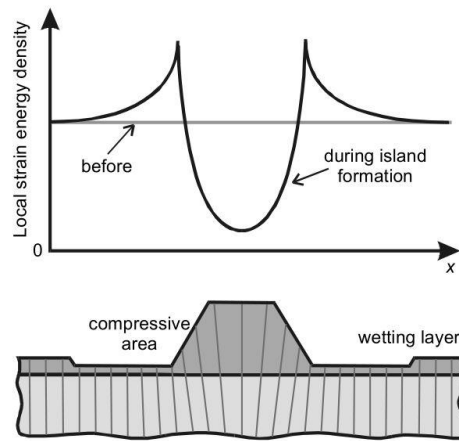


Рис.2.6- Предполагаемое распределение напряжений в окрестности эпитаксиального островка (верхний рисунок); ниже представлен сам островок

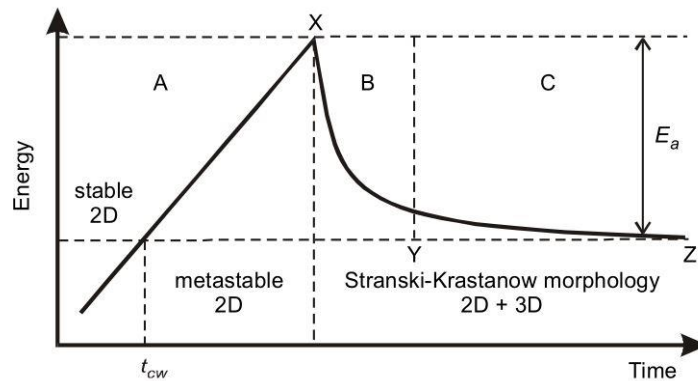


Рис.2.7- Изменение во времени полной энергии эпитаксиальной структуры, растущей в режиме Странского–Крастанова

В начальный период А послойным ростом формируется двухмерная эпитаксиальная пленка. Поверхность подложки идеально смочена наносимым материалом (вот и применено понятие свойственное жидкостям, в отношении твердых материалов, что типично в нано размерной области). Упругие напряжения линейно возрастают с увеличением объема нанесенного материала. В момент времени t_{cw} смачивающий слой достигает критической толщины, когда послойный рост становится метастабильным (пока все похоже на жидкость, находящуюся на подложке). При дальнейшем поступлении материала создаются супер критические условия, в которых все еще сплошной эпитаксиальный слой готов к разрыву и переходу в режим роста трехмерных островков по механизму Странского-Крастанова.

Временной диапазон существования метастабильного состояния определяется высотой энергетического барьера для этого перехода E_a . Период В, представляющий 2D 3D-переход, т.е. фрагментацию суперкритического смачивающего слоя, начинается, когда накопленной упругой энергии становится

достаточно для преодоления энергетического барьера этого перехода в момент времени X. Предполагается, что, уже начавшись, 2D 3D-переход может продолжаться без дальнейшего поступления материала, используя материал, запасенный в супер критическом смачивающем слое. Период В включает две стадии – зарождение островков и их последующий рост. Для контролируемого расположения островков в определенных местах подложки ее подвергают предварительной обработке для создания на ее поверхности неоднородностей, служащих центрами зарождения.

А образование первого сверхкритического зародыша немедленно приводит к фрагментации всего смачивающего слоя (теперь наличие островков никак не похоже на поведение жидкости) это и есть самоорганизация. Последующий рост островков стимулируется избытком материала в суперкритическом смачивающем слое, предшествовавшем фрагментации. Он характеризуется скоростями в десятки раз большими обычных скоростей роста при данной температуре. Дальнейший рост островков в пределах периода С происходит по механизму дозревания. Система уже растратила большую часть энергии, запасенной в упругих напряжениях. Разность в свободной энергии между большими и маленькими островками приводит к медленному росту больших островков за счет поглощения маленьких. Этот процесс контролируется поверхностной диффузией.

Практический интерес к полупроводниковым нано плёнкам обусловлен, прежде всего, проявлением в них квантовых эффектов [1-3]. Процессы эпитаксиального осаждения, осуществляемые при определенных условиях, могут быть пригодны для получения квантовых проволок, а также квантовых точек.

Для осознанного применения чего-либо необходимо это классифицировать. Самая простая классификация пленок, это классификация по толщине. Здесь можно выделить два типа плёнок – это толстые и тонкие пленки. Для каждого класса пленок существуют «традиционные» технологии их получения, но эти же технологии могут дать пленки и другого класса. Технология это способ получения пленки, а не «ограничитель» её толщины. Толстые пленки получают чаще всего путем: окисления сплавов; плазменного напыления; пиролиза аэрозолей; золь-гель технологии и т.д.

Тонкие пленки чаще получают физическими и химическими методами[3-5].

а) Физические методы получения: термическое испарение; молекулярно-лучевая эпитаксия; электронно-лучевое испарение; катодное распыление; магнетронное распыление; ионное распыление; лазерное распыление

б) Химические методы получения:

Химическое осаждение из газовой фазы

Формирование функциональных нанопокровтий

Формирование нанопокровтий возможно по толщине (нанослойное), по зернистости (нанокомпозитное) и по морфологии (наноструктурное). В нанотехнологиях, которые имеют дело с наночастицами, роль поверхности – определяющая, а нанопокровтия, нанесенные на поверхности, могут кардинально менять свойства последних.

Основные технологии получения нанопокровтий: атомно-слоевое осаждение, химическое осаждение их газовой фазы, плазмо- химическое осаждение их газовой фазы, физическое осаждение их газовой фазы, равновесная и неравновесная плазма при атмосферном давлении, электрический взрыв проволоки.

Среди перспективных технологий стоит обратить внимание на атомно-слоевое осаждение. Эта технология предоставляет возможность управления свойствами материала на атомарном уровне при нанесении слоев разного элементного состава, структуры и толщины для достижения требуемых характеристик. Этим путем получают тонкопленочные покровтия, имеющие широкую область применения [6-9].

Все большее применение имеют надежные и универсальные процессы физического осаждения покровтий на различные изделия, в том числе на режущий инструмент. Данная группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD (Physical Vapour Deposition). Эта группа методов объединена общей схемой нанесения покровтия и использованием вакуума. Сначала материал для покровтия переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке (материалу на который наносится покровтие), где происходит осаждение материала покровтия из паровой фазы и формирование покровтия. Использование вакуума облегчает перевод материала в паровую фазу.

Одним из наиболее востребованных и распространенных в этой сфере являются газотермическое напыление и ионно-лучевое распыление и ионная имплантация.

Ионно-лучевое распыление Ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного потока с энергией 1-10 кэВ . Процесс ведут в вакууме $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. Поскольку образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, то возможно реализация распыления как металлических, так и диэлектрических материалов (при использовании устройства, компенсирующего накопление положительного потенциала на

поверхности мишени). Распыляемый ионами материал мишени может также ионизироваться и дополнительно ускоряться при приложении к подложке дополнительного потенциала смещения. Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки. Недостатком методом ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия.

Ионная имплантация Метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Процесс проводят в вакууме порядка $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Па с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантеров). Эти установки включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы. Имплантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в том числе лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и т.п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Для дальнейшей стабилизации ионного луча и осуществления его сканирования служит система электрических линз и отклоняющих пластин. Попадая на модифицируемый материал ионы внедряются в него на глубину 5-500 нм в зависимости от их энергии. Основными достоинствами ионной имплантации как метода создания модифицированных поверхностных нанослоев являются: возможность получать практически любые сочетания материалов в поверхностном нанослое, независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т.е. можно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях из-за термодинамических ограничений), низкие температуры модифицируемого материала и отсутствие заметных изменений размеров, структуры и свойств основного материала, нет явной границы раздела, отсутствие проблемы адгезии, контролируемость глубины обработки, хорошая воспроизводимость и стабильность процесса, высокая чистота процесса в вакууме, возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать сложные поверхностные наноструктуры.

Новые технологии получения наноструктурированных покрытий заменяют устаревшие и экологически вредные [10-13] (в частности гальванические технологии), при этом не происходит сильного удорожания технологического процесса.

В ряде развитых стран Евросоюза введен запрет на использование процесса металлизации в гальванических ваннах, вследствие общей повышенной вредности воздействия гальванического производства на окружающую среду и сложности утилизации отходов гальваники. В сложившихся условиях, необходимость изыскания путей замены гальванического хромирования на хромсодержащие газотермические покрытия становится все более актуальной проблемой. Кроме того, практически всеми крупными производителями материалов для напыления покрытий освоен выпуск композиционных порошковых проволок, представляющих собой, как правило, стальную или никелевую оболочку, заполненную порошковой шихтой, причем содержание хрома в некоторых из них составляет 15 – 28 об.%. Нами были использованы проволоки с порошковым наполнителем из композиционных материалов ППМ-6 и ППМ-10 производства «ООО Уральский институт сварки» г. Екатеринбург

В качестве способа нанесения аморфных покрытий рассматриваются процессы дуговой и активированной дуговой металлизации (ДМ и АДМ соответственно). АДМ представляет разновидность способа ДМ, где проволоки расплавляются в дуге, горящей между ним, и распыляются транспортирующим газом, а образующиеся частицы ускоряются и при попадании на поверхность формируют покрытие. Однако в отличие от типовой ДМ при АДМ в качестве транспортирующего газа используется не сжатый воздух, а продукты сгорания пропано-воздушной смеси.

Установлено, что при формировании покрытий необходимо использовать проволоки с порошковым наполнителем, имеющим размер частиц менее 80 мкм. При гиперзвуковой металлизации (высокоскоростная струя) композиционных проволок необходимо за один проход наносить слои не более 100 мкм с последующим охлаждением. Сравнительные триботехнические испытания показали, что износостойкость гальванических хромовых покрытий на 30 – 48 % уступает композиционным газотермически сформированным слоям.

Литература к главе 2:

1. Технология получения полимерных пленок специального назначения и методы исследования их свойств [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Н. Садова [и др.]. — Электрон. текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. — 182 с. — 978-5-7882-1615-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62317.html>

2. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур: учебное пособие Сибирский федеральный университет 2011 г. 236 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/181129>

3. Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов [Электронный ресурс] : монография / А. Г. Колмаков, С. М., Баринов Алымов М. И. — Электрон. дан. — ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 208 с. ЭБД КнигаФонд
4. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий. Физматлит 2009 г. – 455 с.
<http://www.knigafund.ru/books/207472>
5. Мазалова В. Л., Кравцова А. Н., Солдатов А. В. Нанокластеры : рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование: монография Физматлит 2012 г. 184 с. ЭБС КнигаФонд
<http://www.knigafund.ru/books/207837>
6. Наноструктурные покрытия /Под ред. А. Ковалейро, д. де Хоссона. М: Техносфера. 2011. 752 с.
7. . Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы/ Под ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 552 с.
8. Хохлявин С. Нанотехнологические словари – движение к единству понимания // Наноиндустрия. №2. 2010. С.42-44.
9. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496с.
10. Г.В. Козлов, А.К. Микитаев. Нанотехнологии. Наука и производство. 2011. № 4, 57 с.
11. Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты. Казань: Изд-во КНИТУ. 2012. – 125 с.
12. Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов НАНОМАТЕРИАЛЫ. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие. Москва 2007. – 125 с.
13. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.

Глава 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА, СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Наноиндентирование представляет собой процесс многократного погружения индентора с заранее известными механическими свойствами в исследуемый материал. Полученные в результате вдавливания данные автоматически обрабатываются, и строится зависимость нагрузки от глубины проникновения для каждого цикла «нагружение - разгрузка». На основе этих данных, используя определенные методы анализа, производится расчет физико – механических характеристик испытываемого образца.

Изучение физико – механических свойств нанокompозитов с матрицей на основе фенилона и различными наноразмерными добавками до и после трибоконтакта методом наноиндентирования проводилось на комплексе для определения физико – механических характеристик материалов NanoTest 600. Он позволяет исследовать материалы при низких и сверхнизких нагрузках в пределах до 500мН с разрешением до 30нН по нагрузке и 0.001нм по глубине проникновения. В эксперименте использовался алмазный индентор конической формы с углом конуса 90° и радиусом скругления при вершине 25мкм.

Практическое занятие

Определение механических характеристик экспериментальных образцов: микротвёрдость, модуль упругости, упругое восстановление, коэффициент трения, адгезионная прочность

Для реализации такого эксперимента согласно методологии испытаний предварительно изготавливались образцы из исследуемых материалов до и после трибоконтакта. На автоматическом высокоточном отрезном станке Brilliant 221 вырезался фрагмент материала размером 10x10x1.5 мм, затем он запрессовывался в «таблетку» при температуре 180°C и давлении 11МПа в полностью автоматизированном прессе для горячей запрессовки Opal 460. В качестве основы для прессования использовался бакелит. Полученные заготовки шлифовались на односторонней шлифовально – полировочной машине Saphir 550, после чего фрагменты материала извлекались из прессовки. Шлифование производилось для того, чтобы уменьшить шероховатость поверхности исследуемого образца и таким образом снизить ее влияние на конечные результаты индентирования.

Для каждого изготовленного образца процедура наноиндентирования состояла из 25 уколов, которые были разбиты на 5 столбцов. Расстояние между уколами в одном столбце составляло 50 мкм, расстояние между столбцами также задавалось равным 50 мкм. В каждом цикле «нагружение - разгрузка» устанавливались одинаковые максимальная сила вдавливания величиной 200 мН и скорость нарастания и снятия нагрузки 0,2 мН/с. Для определения степени ползучести материала время выдержки индентора в статичном положении при максимальной нагрузке задавалось равным 5с. При разгрузке, когда значение прикладываемой силы снижалось до 20 мН, устанавливался температурный дрейф с паузой в 60с для того, чтобы исключить возможность влияния температуры на конечные результаты. Для каждого цикла «нагружение - разгрузка» строилась и сохранялась $P - h$ – диаграмма зависимости нагрузки от глубины проникновения индентора.

Требования к образцам

Для проведения исследований необходимы образцы 4-х типов из стали:

- 1) образцы размерами 10x10x3 мм для наноиндентирования по глубине до и после трибологических испытаний, вырезаемые из металлических роликов с нанесённой основой (рисунок 3.1, верхний образец);
- 2) образцы размерами 10x10x3 мм для наноиндентирования по глубине до и после трибологических испытаний, вырезаемые из металлических роликов с нанесённой основой и антифрикционным покрытием (рисунок 3.1, нижний образец);
- 3) квадратные пластинки 10x10 мм толщиной 1,5 мм для исследования адгезионных свойств покрытия царапаньем до и после трибологических испытаний на торцевой машине трения с нанесённой основой (рисунок 3.2а);
- 4) квадратные пластинки 10x10 мм из рельсовой стали толщиной 1,5 мм для исследования адгезионных свойств покрытия царапаньем до и после трибологических испытаний на торцевой машине трения с нанесённой основой и антифрикционным покрытием (рисунок 3.2б).
- 5) Оборудование для исследований
- 6) Исследования механических свойств многослойных покрытий на микро- и наноуровне проводятся с помощью системы анализа механических свойств материалов NanoTest 600 фирмы «Micro materials Ltd» (рисунок 3.3) при максимальной нагрузке от 0,5 до 200 мН.

7) Рабочим органом комплекса NanoTest 600 является маятник, который может свободно вращаться на шарнире, свободном от трения. Стержень маятника выполнен из керамики, имеет цилиндрическую форму, на конце маятника установлена индукционная катушка. Под действием электрического тока катушка движется по направлению к магниту, задавая закон движения

алмазного индентора к образцу. Перемещение индентора измеряется емкостным датчиком. Глубина проникновения алмазного индентора в образец задается с погрешностью 0,04 нм.

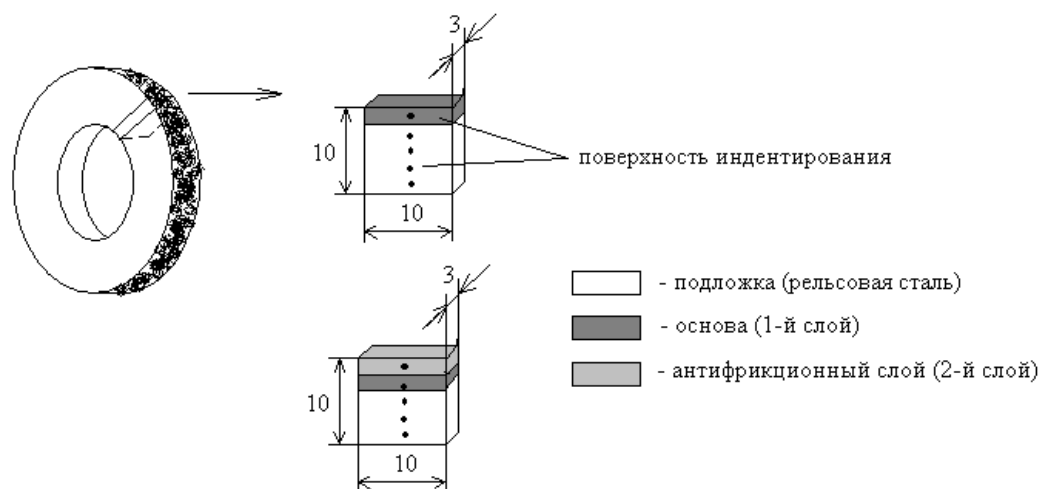


Рис. 3.1 – Образцы для исследования твёрдости и упругих свойств нанопокровтий

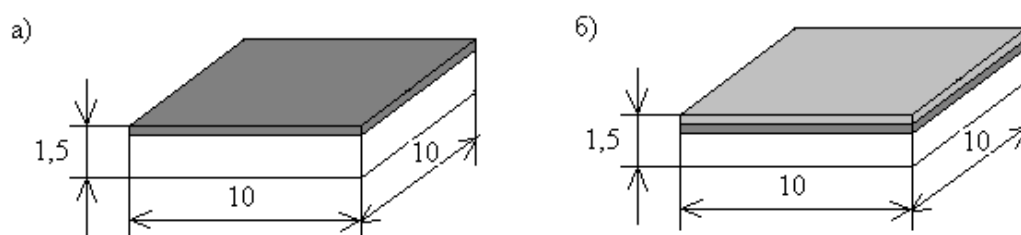


Рис. 3.2 – Образцы для исследования адгезионных свойств нанопокровтий

Для измерения микротвердости, модуля упругости и упругого восстановления в системе NanoTest 600 используются микро- и наноинденторы в виде трёхгранной пирамидки Берковича.

Исследование коэффициента трения и адгезионной прочности покрытий осуществляется путём измерительного царапания алмазным конусным индентором типа Роквелла. Образец закрепляется на специальном предметном столике, который может перемещаться вместе с микрометрической платформой для позиционирования или царапания в трёх координатных плоскостях под действием прецизионных электродвигателей с микрометрическими датчиками перемещения.

Наноиндентирование представляет собой процесс многократного погружения алмазного индентора в покрытие так, чтобы глубина погружения индентора не превышала 10 – 12 % от толщины покрытия, что исключает влияние деформации подложки на результаты измерений. Полученные данные

автоматически обрабатываются, и строится зависимость нагрузки от глубины проникновения в десяти точках для каждого образца.

В результате получают несколько наложенных друг на друга кривых гистерезиса «нагрузка – глубина внедрения» (рисунок 3.4).

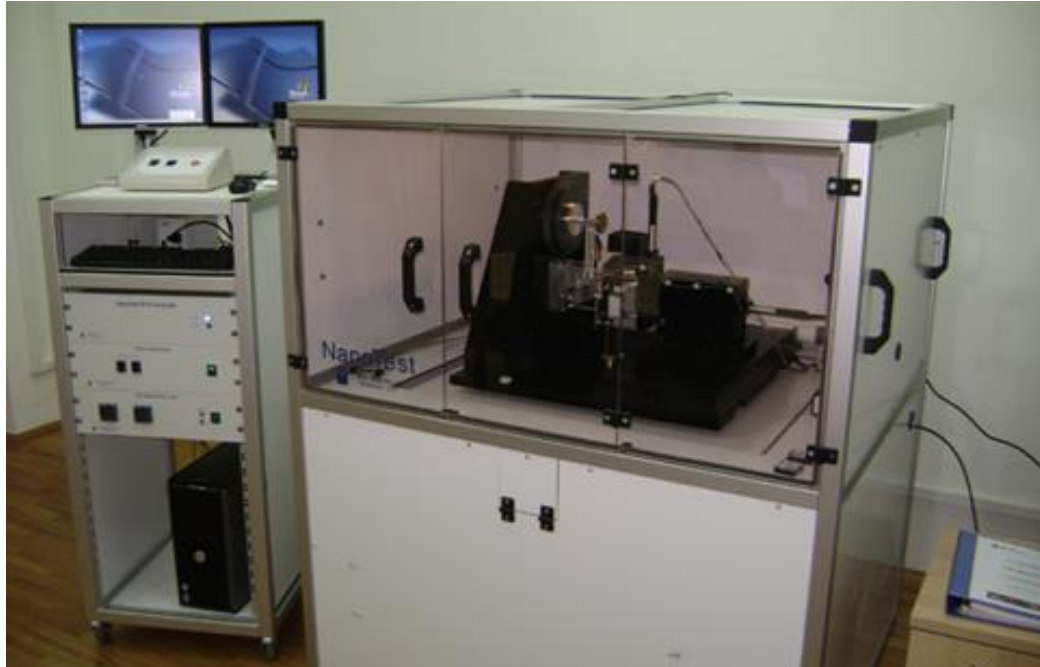


Рис. 3.3 – Комплекс для измерения механических свойств материалов на микро- и наноуровне NanoTest 600

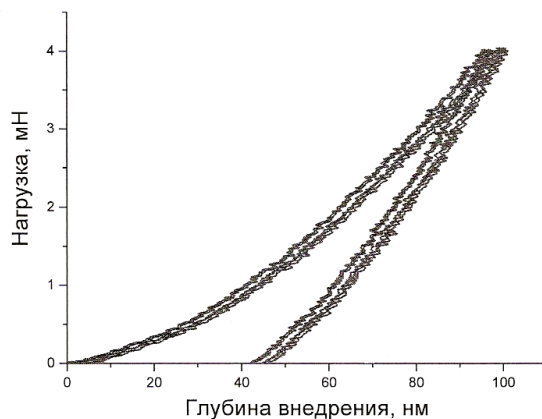


Рис. 3.4 – Кривые гистерезиса при наноиндентировании

По полученным экспериментальным данным компьютерная система прибора NanoTest 600 вычисляет ряд параметров: максимальную глубину проникновения, пластическую деформацию, твердость, приведенный модуль, упругое восстановление, податливость, пластическую работу и другие. Пирамидальный анализ этих кривых с помощью программного обеспечения комплекса NanoTest 600 позволяет вычислить значения микротвёрдости, модуля

упругости, упругого восстановления. При расчете приведенного модуля (модуль упругости системы «образец – индентор») используется модель Оливера-Фарра [1] в соответствии с которой описывается часть зависимости «нагрузка – глубина проникновения» при разгрузке. Суть метода состоит в аппроксимации начального участка разгрузочной кривой степенной функцией $P_{\max} = B(h - h_f)^m$, где $P_{\max}$ – максимальная нагрузка, h – глубина проникновения индентора, h_f – глубина проникновения индентора после снятия нагрузки, B и m – эмпирически определяемые параметры. Наклон начального этапа разгрузочной кривой определяет жесткость материала:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = mB(h_{\max} - h_f)^{m-1}. \quad (1)$$

Глубина проникновения индентора h_c при которой отпечаток повторяет форму алмазной пирамиды также определяется из графика нагружение – разгрузка по формуле $h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$, где $h_{\max}$ – максимальная глубина проникновения индентора, $\varepsilon = 0.75$ для пирамиды Берковича. H и E рассчитываются по формулам:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad E_{\text{eff}} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{и} \quad \frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (2)$$

где ν – коэффициент Пуассона покрытия, $\beta = 1,034$ для пирамиды Берковича,

A – площадь проекции отпечатка, определяемая из глубины максимального проникновения индентора $h_{\max}$. Для алмазного индентора коэффициент Пуассона $\nu_i = 0,07$, а модуль упругости $E_i = 1141$ ГПа. Величину упругого восстановления покрытий определяют по формуле:

$$W_e = \frac{(h_{\max} - h_f)}{h_{\max}}. \quad (3)$$

Измерительное царапание осуществляется по схеме, изображенной на рисунке 3.5.

Индентор вдавлируется в образец с непрерывно нарастающей нагрузкой, а столик с образцом при этом перемещается в вертикальном направлении с постоянной скоростью. В ходе такого перемещения осуществляется запись на компьютер следующих величин: силы нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины царапины.

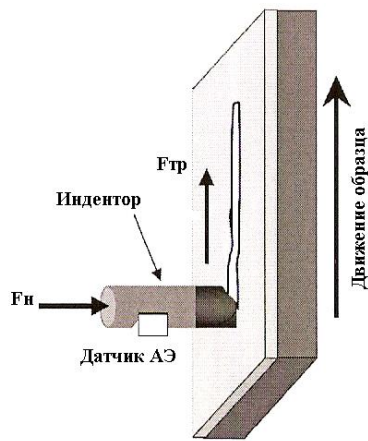


Рис. 3.5 – Схема проведения испытаний царапанием

Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксируется после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, а также по изменению одного из параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины (рисунок 3.6). В результате испытаний определяется минимальная (критическая) нагрузка, которая приводит к разрушению покрытия. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Появление трещины сопровождается пиком акустической эмиссии и подтверждается соответствующим оптическим изображением области разрушения покрытия. При увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки, имеет осциллирующий характер: увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии и замедлением проникновения индентора в глубь материала.

По мере поступательного движения индентора происходит выдавливание некоторого объема материала перед индентором, на что указывает уменьшение глубины проникновения индентора и уменьшение ширины царапины. Преодоление индентором образовавшегося бугорка сопровождается ростом коэффициента трения. Накопление и релаксация энергии упругой деформации приводят к образованию трещины, момент появления которой отмечен пиком акустической эмиссии. В момент времени, соответствующий локальному максимуму на кривой $h(P_N)$, происходит снижение коэффициента трения до первоначального значения. Далее процесс продолжается с определенной цикличностью. Резкое увеличение коэффициента трения связано с появлением материала подложки на дне царапины. Соответствующее значение нагрузки характеризует адгезионную прочность покрытия.

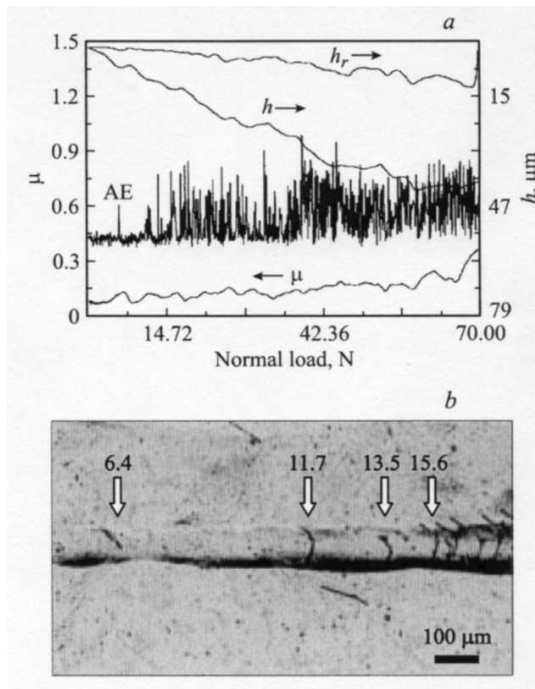


Рис. 3.6 – Результаты адгезионных испытаний системы «покрытие-подложка»: *a* – зависимости акустической эмиссии (АЕ), коэффициента трения μ , глубины проникновения индентора h и остаточной глубины царапины h_r *b* – структура покрытия в зоне разрушения

Порядок проведения испытаний

а) перед началом испытаний проводятся все необходимые калибровки системы с применением индентора Берковича и калибровочного образца из плавленого кварца: Bridge Box Adjustment (калибровка маятника), Load Calibration (калибровка нагрузки), Depth Calibration (калибровка глубины), Machine Compliance (машинная сжимимость) совместно с Diamond Area Function (функция площади алмаза);

б) испытуемый образец наклеивается специальным клеем на цилиндрический предметный столик, который затем закрепляется винтом в микрометрической платформе;

в) для наноиндентирования по глубине (образцы показаны на рисунке 3.1) используется индентор Берковича; перед началом индентирования предметный столик с образцом приводится в контакт с индентором на безопасной скорости (3,8 мкм/с), а затем отводится на расстояние 25 мкм;

г) процесс наноиндентирования осуществляется автоматически по заранее подготовленной программе: он включает в себя 10 циклов «нагрузка – разгрузка» с максимальным значением нагрузки 200 мН и скоростью нарастания и убывания нагрузки 10 мН/с с отступом между отдельными уколами 20 мкм по оси Z;

е) по завершении наноиндентирования производится программный пирамидальный анализ полученных кривых, дающий значение твёрдости, упругости и упругого восстановления нанопокртия;

ж) исследования механических характеристик по глубине проводятся для образцов из роликов до и после трибологических испытаний;

з) для измерительного царапания используются образцы, показанные на рисунке 2; образец наклеивается на площадку датчика акустической эмиссии, который затем закрепляется на микрометрической платформе винтом;

и) индентор Берковича снимается, а конический алмазный индентор типа Роквелла закрепляется во фрикционном датчике;

к) предметный столик с образцом приводится в контакт с индентором на безопасной скорости (3,8 мкм/с), а затем отводится на расстояние 25 мкм;

л) царапание производится автоматически по заранее подготовленной программе: нагрузка непрерывно увеличивается от 0,5 до 200 мН со скоростью 5 мН/с; длина царапины составляет 100 мкм;

м) по завершении царапания, визуально – с помощью оптического микроскопа, а также по изменению одного из параметров (акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины), фиксируется момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия и определяется минимальная (критическая) нагрузка, которая приводит к разрушению покрытия.

Литература к главе 3

- 1) Заводинский, В.Г. Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. - 176 с. ЭБС КнигаФонд
<http://www.knigafund.ru/books/207804>
- 2) Oliver W.C, Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of Materials Research, 1992, V.7, № 6, з. 1564–1583.
- 3) Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) // Физика твердого тела, 2008, т.50, вып. 12, С. 2113-2142.
- 4) Штанский Д.В и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантантов//Физика твердого тела, 2006, Т.48, вып. 7, С.1231-1238.
- 5) Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования //Физика твердого тела, 2008, Т.50, вып. 6, С. 1007-1012.

Глава 4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ.

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100-200 нм. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов. Ниже представлены основные из таких методов.

1. Электронная микроскопия.

По сравнению со световыми микроскопами использование электронного луча с малой длиной волны позволяет существенно увеличить разрешающую способность.

В настоящее время используются несколько конструкций электронных микроскопов: просвечивающие, растровые (сканирующие), эмиссионные и отражательные. Наибольшее применение при исследованиях наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Просвечивающая электронная микроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина - до 50 нм. В связи с этим стали иногда употреблять термин «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения» [1]. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис.4.1.

Он состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикально расположенную колонну, в которой поддерживается вакуум 10^{-2} - 10^{-3} Па [2-4]. Осветительная система микроскопа включает электронную пушку и двухлинзовый конденсатор. Электронная пушка состоит из катода (нагретая нить из W или LaB₆), эмитирующего электроны, фокусирующих электродов (на них подается больший отрицательный

потенциал) и анода в виде пластинки с отверстием. Между катодом и анодом создается мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением (в современных микроскопах 500-3500кВ). С увеличением скорости происходит уменьшение длины волны ($\lambda = h/mv$, $\lambda = h(2meU)^{-1/2}$) и изменение массы электрона. С уменьшением длины волны возрастает разрешающая способность оптической системы просвечивающего электронного микроскопа. Рост ускоряющего напряжения также приводит к возрастанию проникающей способности электронов. На микроскопах с напряжением 1000 кВ и более возможно изучение образцов толщиной до 5-10 мкм.

Проходя через отверстие анода пучок электронов попадает в конденсоры и корректор юстировки, где происходит окончательное наведение электронного луча на изучаемый образец. После прохождения объекта электроны рассеиваются. Их фокусировка и получение первичного изображения на экране осуществляется с помощью системы линз (объективной, промежуточной и т.п.).

Аппретурная диафрагма позволяет выбирать из всех электронов, прошедших через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо нерассеянные или слабонерассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлыми будут выглядеть участки, соответствующие участкам образца с большей рассеивающей способностью (темнопольное изображение), а во втором – наоборот (светлопольное изображение). Фиксация изображения на ранее выпущенных микроскопах осуществлялась на фотопленку или фотопластинки. В современных микроскопах используются цифровые фото- и кинокамеры. Для микродифракционных исследований в состав микроскопа включают подвижную селекторную диафрагму, которая в этом случае заменяет аппретурную.

Существует три разновидности метода просвечивающей электронной микроскопии: прямой, полупрямой и косвенный.

Прямой метод дает наиболее полную информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга) прозрачная или полупрозрачная для электронов. Обычно фольги получают путем утонения массивных образцов. На последних стадиях процесса утонения наиболее часто применяют технологию электрохимической полировки. В ряде случаев фольги получают также путем физического напыления в вакууме на водорастворимые подложки (NaCl, KCl). При исследованиях по этому методу удастся различать отдельные дислокации и их скопления. Иногда микроскопы снабжают специальными приставками. Например, при использовании приставки, позволяющей растягивать фольгу в колонне микроскопа, можно

непосредственно наблюдать эволюцию дислокационной структуры при деформации.

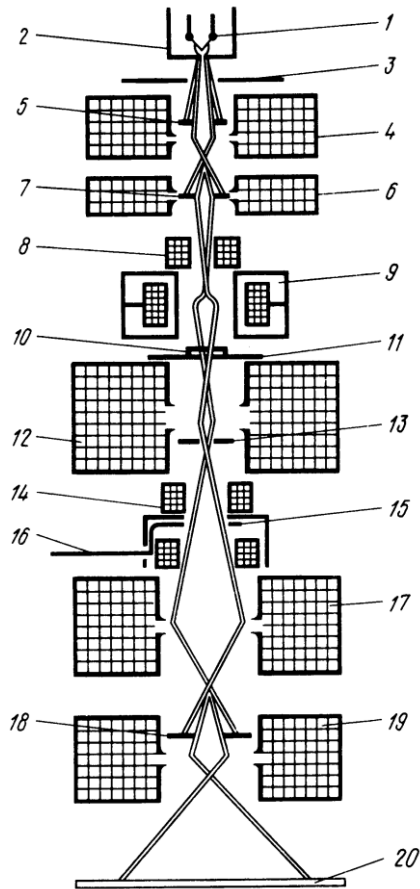


Рис. 4.1 - Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа: катод, 2- фокусирующий электрод, 3- анод, 4- первый конденсор, 5- диафрагма первого конденсора, 6- второй конденсор, 7- диафрагма второго конденсора, 8- стигматор второго конденсора, 9- корректор юстировки, 10- объект исследования, 11- столик для объектов, 12- объективная линза, 13- апертурная диафрагма, 14- стигматор объективной линзы, 15- секторная диафрагма, 16- стигматор промежуточной линзы, 17- промежуточная линза, 18- диафрагма поля зрения, 19 проекционная линза, 20- экран для наблюдения.

При исследовании этим методом можно проводить и микроdifракционный анализ. В зависимости от состава материала в зоне изучения получают диаграммы в виде точек (монокристаллы, или поликристаллы с зерном больше зоны исследования), сплошные или состоящие из отдельных рефлексов (очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен). С помощью микроdifракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов прошедших через изучаемый объект,

проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

Косвенный метод связан с исследованием не самого материала, а тонких реплик, получаемых с поверхности образца. В методическом плане он наиболее простой, так как изготовление фольг является сложным и достаточно длительным процессом. Изготовление реплик значительно проще. Его проводят либо путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана или др. веществ, которую можно потом отделить от образца, либо используют легко отделяемые оксидные пленки (например, для меди), получаемые оксидированием поверхности. Еще более перспективно использование реплик в виде полимерных или лаковых пленок, наносимых в жидком виде на поверхность шлифа. Для косвенного метода не требуется дорогостоящие высоковольтные микроскопы. Однако, косвенный метод значительно уступает в разрешении прямому. Разрешение лимитируется точностью самой реплики и достигает в лучшем случае (углеродные реплики) несколько нм. Кроме того, возможно появление различных искажений и артефактов в процессе изготовления самой реплики. Поэтому этот метод применяется в настоящее время достаточно редко. Многие его задачи, в том числе фрактография, в значительной мере решаются теперь методами растровой электронной микроскопии.

Полупрямой метод иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов. В этом случае основную фазу (матрицу) изучают с помощью реплик (косвенный метод), а частицы, извлеченные из матрицы в реплику, исследуют прямым методом, в т.ч. и с помощью микродифракции. При этом методе реплика перед отделением разрезается на мелкие квадратики, а затем образец протравливают по режиму, обеспечивающему растворение материала матрицы и сохранение частиц других фаз. Травление проводят до полного отделения пленки-реплики от основы. Особенно удобен метод при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при малой объемной их доле. Отсутствие у реплики собственной структуры позволяет исследовать дифракционные картины от частиц. При прямом методе такие картины выявить и отделить от картины для матрицы очень сложно.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5-10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5-1000 нм [2-4]. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (рис.4.2).

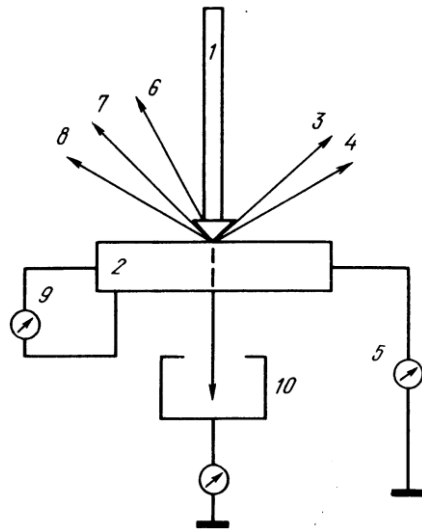


Рис. 4.2 - Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом: 1- электронный луч, 2- изучаемый образец, 3- отраженные электроны, 4- вторичные электроны, 5- ток от поглощенных электронов, 6- катодолуминисценция, 7- рентгеновское излучение, 8- электроны, 9- наведенный ток, 10- электроны, прошедшие через образец

Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, каждой точке на поверхности образца ставится в соответствие точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1-2 мкм и диаметром существенно большим зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом. Такой режим может быть полезен при изучении структуры на металлографических шлифах.

При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса. Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм.

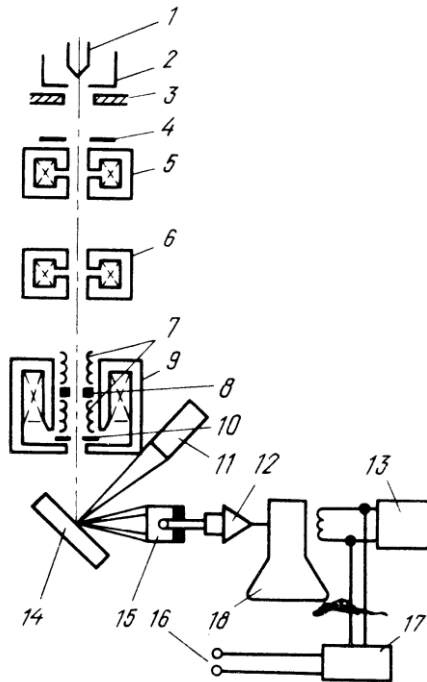


Рис.4.3 - Принципиальная схема растрового электронного микроскопа: 1- катод, 2- цилиндр Венельта, 3- анод, 4,10 – ограничивающие диафрагмы, 5,6- конденсорные линзы, 7- отклоняющие катушки, 8- стигматор, 9- объективная линза, 11- детектор рентгеновского излучения, 12- усилитель, 13- генератор развертки, 14- изучаемый образец, 15- детектор вторичных электронов, 16- подача сигнала на отклоняющие катушки, 17- управление увеличением, 18- электронно-лучевая трубка.

Следует отметить, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких. Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода. Существуют и другие методы приспособления РЭМ к исследованию таких объектов.

Электронный луч (зонд) формируются с помощью системы диафрагм, линз, стигматоров и т.п. Отклоняющие катушки, соединенные с генератором, обеспечивают синхронную с электронно-лучевой трубкой развертку (сканирование) электронного зонда по изучаемому участку поверхности образца. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов

отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Управление увеличением (от 20 до 10000) осуществляется специальным устройством путем изменения отношения амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

В связи с тем, что при облучении материала электронами возникает рентгеновское излучение в РЭМ широкое применение находит также метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Поэтому почти для всех растровых электронных микроскопов предусмотрено конструктивное совмещение этих методов. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (десятые –тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение РСМА составляет до 200-500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

2. Спектральные методы исследования.

К спектральным методам обычно относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами (рис.4.4).

Таких методов в настоящее время известно несколько десятков. Однако не все из этих методов имеют преимущественное или особенное применение в области исследования наноматериалов. Так, например, широко известный метод рентгеноспектрального микроанализа имеет при количественном анализе диаметр анализируемого участка на образце не лучше 1-2 мкм, а метод рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – даже 2-10 мм. В связи с этим ниже будет рассмотрен ряд методов, которые с одной стороны по своим возможностям представляют интерес именно для изучения наноматериалов, а с другой - являются наиболее иллюстративными и достаточно широко используемыми.

Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС)

Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Эффект Оже назван по имени французского физика, открывшего его в 1925 г. Падающий электрон выбивает электрон внутренней оболочки атома. В результате возбуждения атомов на поверхности образца наблюдается эмиссия вторичных электронов. Малая доля из них (порядка 10^{-5}) покидает образец в результате межорбитальных переходов без одновременного испускания фотонов (квантов рентгеновского излучения). Такие электроны называются Оже-

электронами. Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разницей энергий внутренней оболочки, с которой электрон был выбит, и энергией более высоколежащего энергетического уровня, откуда на образовавшуюся вакансию переходит электрон с выбросом Оже-электрона.

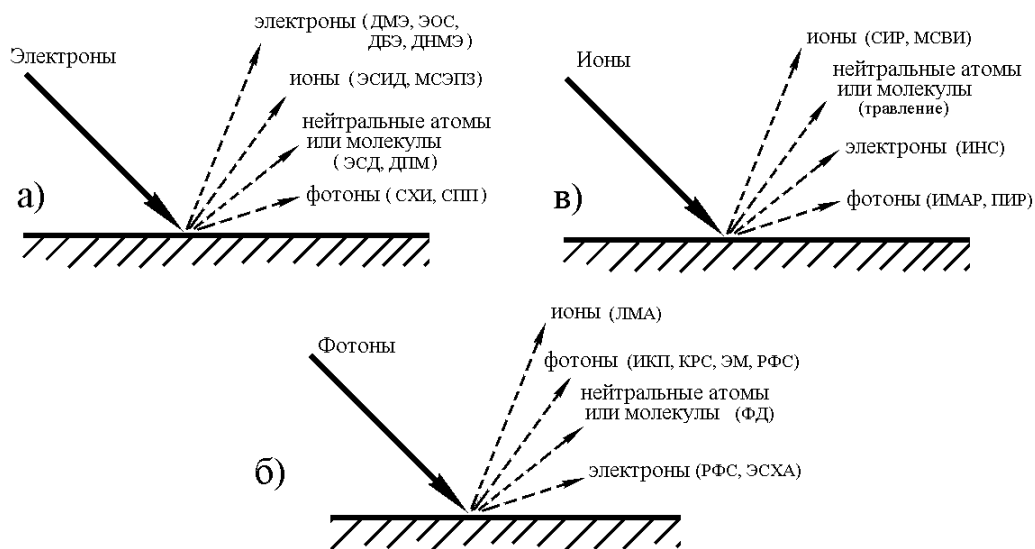


Рис. 4.4. Схема принципов работы спектральных методов: а) методы, основанные на электронном облучении, б) методы, основанные на облучении фотонами, в) методы, основанные на ионном облучении; ЭОС – электронная Оже-спектроскопия, ДМЕ – дифракция медленных электронов, ДБЭ – дифракция быстрых электронов, ДНМЭ – дифракция неупругоотраженных медленных электронов, ЭСИД – электронно-стимулированная ионная десорбция, МСЭПЗ – масс-спектроскопия с электронным поверхностным зондом, ЭСД – электронно-стимулированная десорбция, ДПМ – десорбция поверхностных молекул, СХИ – спектроскопия характеристического излучения, СПП – спектроскопия пороговых потенциалов, ЛМА – лазерный микрозондовый анализ, ИКП – инфракрасное поглощение, КРС – комбинированное рассеяние света, ЭМ – эллипсометрия видимого света, ФД – фотодесорбция, РФЭС или ЭСХА – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИСР – спектрометрия ионного рассеяния, МСВИ – масс-спектроскопия вторичных ионов, ИНС – ионно-нейтрализационная спектроскопия, ИМАР – ионный микрозонд с анализом рентгеновских лучей, ПИР – рентгеновское излучение, создаваемое протонами.

По энергии Оже-электронов можно судить о свойствах атомов, которые их испустили. Таким образом, анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем. Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1-3 кэВ [3,4]. При этом исследуется состав

поверхности на глубине 0,5-3,0 нм. Основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного пучка электронов и составляет до 50 нм [3.4].

Масс-спектропия вторичных ионов

При этом методе происходит распыление поверхности исследуемого материала пучком ионов с последующим анализом продуктов распыления, а именно выбитых вторичных ионов. Вторичные ионы несут информацию о химическом составе 2-3 поверхностных атомных слоев в зоне зонда и исследуются посредством масс-спектрометра. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять все химические элементы, включая водород и гелий. Разрешение по глубине составляет 1-10 нм, а по поверхности зависит от устройства формирования ионного пучка и может составлять от 3 мм до 500 нм, а при использовании специальных источников ионов и до 40 нм.

Лазерный микрозондовый анализ

Метод основан на использовании пучка импульсного лазерного излучения, под действием которого происходит испарение микрообъема материала из выбранной точки поверхности и его ионизация [4]. Образующиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Исследование материала проводят в вакууме. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет 30 нс и менее. Диаметр пятна достигает порядка 100-500 нм. Благодаря относительно малой плотности энергии в пятне (10^8 - 10^{11} Вт/см²), невысокой начальной энергии испарившихся ионов (порядка 60 эВ) и малому рассеянию этой энергии обеспечивается высокая чувствительность анализа при весьма низких содержаниях элементов. Метод позволяет исследовать все виды материалов и анализировать как положительные, так и отрицательные ионы всех химических элементов, а также разрешать изотопы и идентифицировать органические радикалы. Недостатком метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (для основных элементов погрешность до 10 %, а для элементов, присутствующих в очень малом количестве – до 30 %).

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии успешно развивался в 50-е и 60-е годы в университете г. Упсала (Швеция) коллективом ученых под руководством К. Зигбана. Первоначально методу было дано название Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Электронная Спектроскопия для Химического Анализа) ESCA(ЭСХА), из которого была видна основная цель использования нового метода. В дальнейшем по мере развития метода и расширения круга решаемых задач утвердилось

общепринятое ныне название метода – X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS (Рентгеновская Фотоэлектронная Спектроскопия РФЭС). Все методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии основаны на создании вакансии на одном из внутренних уровней атома и последующей серии электронных переходов для снятия возбуждения атома.

Вакансия на внутреннем уровне атома может создаваться при взаимодействии с атомом вещества рентгеновского или ультрафиолетового излучения или первичных электронов при их энергии, достаточной для ионизации рассматриваемой электронной оболочки. Как правило, для ионизации электронной оболочки используются рентгеновские линии $MgK\alpha$ с энергией 1253,6 эВ или $AlK\alpha$ с энергией 1486,6 эВ. При этом удаляемый из 2p-оболочки электрон может иметь достаточную энергию, чтобы вылететь не только за пределы атома, но и исследуемого материала. Этот и другие электроны, созданные при первичной ионизации уровней атома являются предметом изучения в методе рентгеновской (РФЭС) или ультрафиолетовой (УФЭС) фотоэлектронной спектроскопии в зависимости от того, был ли он создан при облучении материала рентгеновским или ультрафиолетовым излучением. Конечное состояние атома в этом методе характеризуется в общем случае наличием одной вакансии, при этом атом находится в возбужденном состоянии.

Экспериментальные основы метода РФЭС заключаются в облучении исследуемого образца рентгеновским излучением и дальнейшем анализе распределения фотоэлектронов, вылетевших из образца под действием рентгеновского излучения, по кинетическим энергиям. Как было установлено экспериментально, энергетический спектр электронов $N(E)$, т.е. число электронов N , обладающих той или другой кинетической энергией E , представляет собой набор так называемых «фотоэлектронных линий» различной амплитуды, уникальный для каждого химического элемента. Как и в оптическом спектральном анализе, в методе РФЭС по фотоэлектронному спектру можно определить химический состав исследуемого образца.

Основной задачей, решаемой методом РФЭС, является определение энергии связи в атоме электронов, находящихся в невозбужденном состоянии на некотором энергетическом уровне. Значение энергии связи различно для атомов, входящих в разные химические соединения. Оказывается, что, измерив энергию связи внутреннего электрона, можно указать химическое соединение, в котором этот атом связан с атомами другого сорта. Энергия связи $E_{св.}$, по определению, равна энергии ионизации данного уровня, т.е. энергии, необходимой для перехода электрона с некоторого внутреннего уровня атома, входящего в исследуемое вещество, на уровень Ферми. Эта величина зависит от материала спектрометра. Значение нетрудно связать с измеряемой экспериментально по

спектрам РФЭС величиной кинетической энергии фотоэлектрона $E_{\text{кин}}$. Согласно уравнению Эйнштейна, закон сохранения энергии для системы электрон – квант излучения можно записать следующим образом:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} \quad (1)$$

где $h\nu$ - энергия кванта характеристического излучения анода рентгеновской трубки.

Однако на самом деле в уравнение должна входить ещё величина работы выхода материала спектрометра - ϕ . Её значение составляет, как правило, несколько электрон-вольт, и может быть определено в процессе калибровки спектрометра. Таким образом, с учетом сказанного выше имеем уравнение:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} - \phi \quad (2)$$

Зная величины $h\nu$, ϕ , а также, измерив $E_{\text{кин}}$, для любого исследуемого образца нетрудно вычислить энергию связи электронов. В случае материала образца с высокой проводимостью использование формулы (2) может давать относительно верные результаты. Однако если образец является полупроводником или диэлектриком, то возникают трудности в определении уровня Ферми образца из-за наличия разности потенциалов (как положительной, так и отрицательной) между образцом и материалом спектрометра. Положительный заряд может накапливаться на образце вследствие вылета электронов с поверхности в процессе её облучения. Отрицательный - из-за возможного наличия большого числа вторичных электронов вблизи поверхности образца. В силу эффекта зарядки происходит изменение кинетической энергии регистрируемого фотоэлектрона. Таким образом, величина, определенная по формуле (2), будет иметь систематическую погрешность. В этом случае говорят о зарядке образца, которая способна изменить абсолютное энергетическое положение электронных пиков в спектре РФЭС до 10-14 эВ. Для того чтобы избежать зарядки образца, используются методы нейтрализации поверхностного заряда: облучение поверхности образца потоком медленных электронов или ионов.

3. Сканирующие зондовые методы исследования

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий. Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании зонда – устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. В большинстве случаев в качестве рабочего тела зонда используется алмазная игла с радиусом при вершине порядка 10 нм. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило, имеется два диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с

относительно низкой точностью и высокой скоростью и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точностью позиционирования до 0,1-1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается как правило по высоте. Сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и преобразуется в трехмерное изображение. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используются специальные пакеты программ. Стоимость и размеры зондовых микроскопов, как правило, значительно ниже, чем у электронных, а возможности вполне соизмеримы. Тем более, что для ряда вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например, только полировка отдельного участка).

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

В этом методе в качестве зонда используется электропроводящее острие (рис. 4.5).

Между зондом и образцом создается электрическое напряжение порядка 01-10 В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около 1-10 нА, который зависит от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами. Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2-10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала.

Энергия туннелирующих электронов составляет порядка 1 эВ [5]. В современных приборах реализуют режим, при котором величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет приборной реализации обратной связи, меняющей величину зазора (перемещением зонда по оси Z). В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости (координаты x и y) до 1 Å, а по высоте (координата z) – до 0,01 Å.

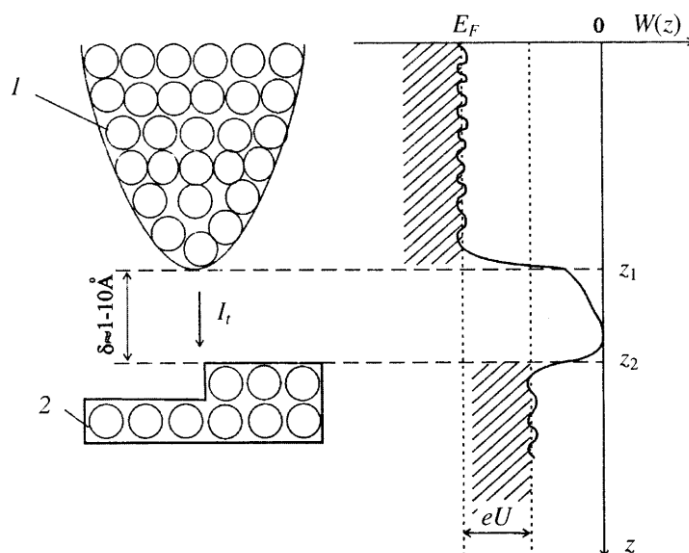


Рис. 4.5- Принципиальная схема действия сканирующего туннельного микроскопа: 1- зонд, 2- исследуемый образец, I_t – туннельный ток в зазоре величиной 1-10 А , E_F - уровень Ферми, U - напряжение, приложенное между зондом и образцом, W – энергия, e – заряд электрона, Z - ось координат по высоте

Имеется много вариантов модернизации и дополнения этого метода. Так сканирующая туннельная спектроскопия основана на анализе вольтамперных характеристик в разных точках поверхности или получении изображений поверхности при разных напряжениях. В первом случае можно по величине второй производной туннельного тока определять тип атома, над которым остановилась игла, а во втором случае – определять параметры зонной структуры для полупроводников и сверхпроводников.

Ограничения на использование метода накладываются, во-первых, условием проводимости образца (поверхностное сопротивление должно быть не больше 20 МОм/см²), во-вторых, условием «глубина канавки должна быть меньше её ширины», потому что в противном случае может наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей. Но это только основные ограничения. На самом деле их намного больше. Например, технология заточки иглы не может гарантировать одного острия на конце иглы, а это может приводить к параллельному сканированию двух разновысотных участков. Кроме ситуации глубокого вакуума, во всех остальных случаях мы имеем на поверхности осажденные из воздуха частицы, газы и т.д. Технология грубого сближения также оказывает колоссальное влияние на действительность полученных результатов. Если при подводе иглы к образцу мы не смогли избежать удара иглы о поверхность, то считать иглу состоящей из одного атома на кончике пирамиды будет большим преувеличением.

Несмотря на большие успехи Сканирующей Туннельной Микроскопии было понятно, что СТМ обладает фундаментальным недостатком - с помощью

СТМ можно исследовать только проводящие или покрытые проводящими пленками образцы. Этот недостаток был преодолен с изобретением атомно-силового микроскопа в котором при взаимодействии с поверхностью образца макроскопическая гибкая консоль (кантилевер) с острой иглой под действием атомных сил может быть изогнута на достаточно большую величину, чтобы быть измеренной с помощью обычных средств. В первом варианте для измерения изгиба кантилевера использовался СТМ.

Контактная атомно-силовая микроскопия – измерение топографии поверхности в контактном методе.

Бесконтактная атомно-силовая микроскопия – измерение топографии поверхности в бесконтактном методе, основанном на использовании вибрационной методики.

Полуконтактная атомно-силовая микроскопия (или прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия) – в данном случае используется вибрационная методика, при которой колеблющееся острие слегка стучит по поверхности образца.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

В этом методе регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Игла располагается на конце консольной балочки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия (рис. 4.6).

Эти силы в ряде вариантов метода могут быть Ван-дер-Ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балочка с иглой носит название кантилевера. Деформация кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе [5].

Имеются две моды варианта метода атомно-силовой микроскопии. При *контактной моде* кончик иглы (алмазной, фулеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этой моды имеется и недостаток – возможность повреждения исследуемого материала или иглы. При *«квазиконтактном»* или *«неконтактном»* режиме проводится измерение параметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением).

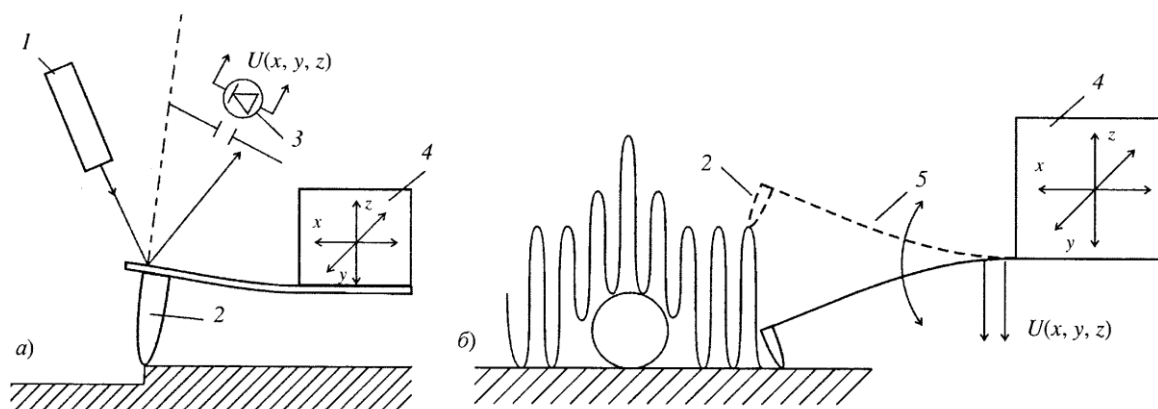


Рис. 4.6 - Схемы двух мод метода атомно-силовой микроскопии: а) контактная мода, б) квазиконтактная мода: 1- лазер, 2- игла, 3- система измерения прогиба или колебаний кантилевера, 4- система регистрации усилий, действующих на иглу.

Игла кантилевера находится в этом случае на некотором расстоянии от поверхности образца ($10\text{-}500 \text{ \AA}$) и взаимодействует с ней посредством относительно дальнодействующих сил Ван-дер-Ваальса. В ряде современных приборов существует возможность измерения усилий трения иглы, снятие карт упругости изучаемых участков материала, электрического импеданса, проведения испытаний нанотвердости методом царапания, а при использовании полупроводниковых алмазных игл — емкость поверхности образца, проводимость приповерхностного слоя, определение концентрации примесей по величине изменения емкости. Разрешение по плоскости (координаты x и y) составляет порядка 1 нм , а по высоте (координата z) — до $0,1 \text{ нм}$.

Основные технические сложности при создании микроскопа:

- Создание иглы, заостренной действительно до атомных размеров. Обеспечение механической (в том числе тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше $0,1 \text{ ангстрема}$.
- Создание детектора, способного надежно фиксировать столь малые перемещения.
- Создание системы развертки с шагом в доли ангстрема. Обеспечение плавного сближения иглы с поверхностью.

В сравнении с растровым электронным микроскопом (РЭМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который дает псевдо трехмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трехмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется

вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение чем РЭМ. Так было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 мкм². Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении. Узким местом метода является стойкость материала иглы. Однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает.

Магнитосиловая зондовая микроскопия (МСМ)

Данный метод фактически является разновидностью предыдущего. Отличие заключается в том, что кончик иглы кантилевера выполняется из магнитного материала или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца. Разрешение этого метода пока составляет порядка 10-50 нм [5]. Использование магнитосиловой зондовой микроскопии особенно перспективно при исследованиях тонких пленок ферромагнетиков, например для целей электроники.

Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны (SNOM)

В этом методе, иногда называемом также ближнепольной оптической микроскопией, в качестве зонда используется световой волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу (рис.4.7).

При этом минимальный диаметр кончика стекловолокна должен быть меньше длины волны светового излучения. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света. С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда

сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны.

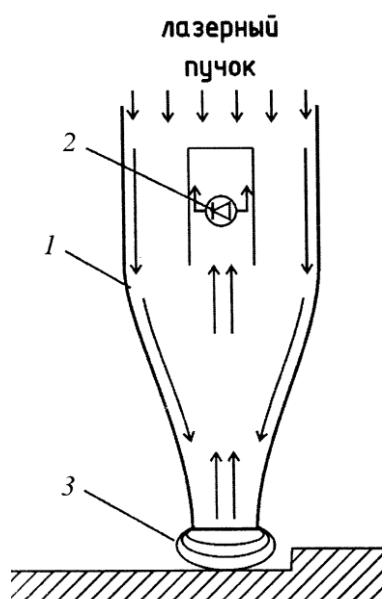


Рис.4.7- Принципиальная схема метода сканирующей микроскопии ближней оптической зоны: 1 – волновод, 2- фотоприемник, 3- световое поле открытого конца волновода (с диаметром меньше длины волны светового излучения).

Метод позволяет достигать разрешения до 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов [5].

Литература к главе 4

1. Прудников В. В., Мамонова М. В., Прудникова И. А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы Физматлит 2011 г. 400 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207790>
2. Мазалова В. Л., Кравцова А. Н., Солдатов А. В. Нанокластеры : рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование: монография Физматлит 2012 г. 184 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207837>
3. Металловедение и термическая обработка стали. / Под ред. Бернштейна М.Л. и Рахштадта А.Г. - М.: Металлургия, 1991. Т1.1. – 304 с.
4. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.

5. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Изд-во «Машиностроение –1», 2003 – 112 с.

6. Сибирцев В.С. Экспериментальные методы исследования физико-химических систем. Часть 2. Атомная спектроскопия [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.С. Сибирцев. — Электрон. текстовые данные. — СПб. : Университет ИТМО, 2016. — 44 с. — 2227-8397. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65380.html>

7. Вознесенский Э.Ф. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. — Электрон. текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. — 184 с. — 978-5-7882-1545-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/61986.html>

Практическое занятие

Исследования наноматериалов и наноструктурных покрытий методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

1. Подготовка поверхности твердого тела для рентгеноэлектронных исследований.

Поскольку РФЭС является поверхностно чувствительным методом, то подготовке поверхности образца для анализа необходимо уделять особое внимание. Подавляющее число материалов обладают адгезией достаточной для формирования нескольких монослоев углеводородов, а также CO, CO₂ и т.д. при нахождении в атмосфере. В случае если адсорбция указанных материалов не является частью исследования необходимо предпринять специальные меры для минимизации поверхностных загрязнений, особенно в случае металлов поверхностные загрязнения в значительной мере снижают интенсивность линий исследуемого вещества. Наличие неоднородностей поверхности оказывает существенное влияние на экспериментальные результаты, получаемые при исследовании различных поверхностных явлений. Большую роль состояние поверхности играет и в технологических процессах. В этом разделе будут кратко освещены некоторые вопросы, связанные с приготовлением и очисткой поверхностей твердых тел. Как в научном, так и в прикладном аспекте важным является приготовление поверхностей с заданными заранее свойствами. Эта задача решается использованием методов очистки в сочетании с методами диагностики поверхности (включая методы контролируемого нанесения поверхностных неоднородностей).

Все методы очистки можно разделить на две группы: методы предварительной очистки и методы вакуумной очистки. В первом случае удаляются наиболее грубые «макроскопические» загрязнения, т.е. неоднородности поверхности, обусловленные технологическими процессами изготовления образцов. При такой очистке всегда существует вероятность повторного загрязнения поверхности. Группа вакуумных методов рассматривается как основная для получения чистой поверхности. Эти методы реализуются в высоком вакууме (10^{-6} Па и ниже). Вероятность повторного загрязнения поверхности в высоком вакууме существенно уменьшается. Для уменьшения поверхностных загрязнений могут применяться специальные методы:

химическое травление поверхности; тепловая обработка поверхности (термическое травление); бомбардировка поверхности ионами инертного газа (ионное травление

поверхности); механическая обработка поверхности алмазным надфилем в вакууме; скол в вакууме;

Рассмотрим подробнее каждый из вышеуказанных методов подготовки реальной поверхности твердого тела. Под реальной поверхностью твердого тела необходимо понимать, ту поверхность, которая получается после шлифовки, полировки и других обработок, и которая находится в естественной атмосфере. Кроме реальной поверхности твердого тела существует понятие атомарно - чистой поверхности, понимая под этим то, что на ней нет частиц иной природы. Такая поверхность получается если кристалл сколоть в вакууме, лишенном атомов и молекул паров или газов, то поверхность скола состояла бы из тех же частиц, которые образуют кристалл.

1.1 Химическое травление поверхности.

В процессе химического травления молекулы травителя достигают поверхности, адсорбируются на ней и вступают в реакцию. Для удаления загрязнений с поверхности образца химическим способом травитель должен обладать двумя свойствами: превращать вещество в растворимую фазу, растворять его, т.е. переводить в раствор. Поэтому в состав травителя входят активный окислитель и активный растворитель. Скорость травления определяется двумя факторами: скоростью окисления и скоростью растворения соответственно. Скорость химического травления можно увеличить добавлением к травителю небольшого количества соляной кислоты, для ускорения растворения слоя окисла или повышением температуры. Недостатком такого метода подготовки поверхности является, то, что во время химического травления раствор нагревается за счет выделяющейся теплоты реакции; этот фактор необходимо учитывать, поскольку в противном случае возможна

неконтролируемость процесса травления и невозпроизводимость свойств образца. Кроме, того для каждого типа образцов необходимо тщательно подбирать тип травителя.

1.2 Температурная обработка поверхности

Для очистки поверхности в условиях сверхвысокого вакуума, непосредственно перед проведением анализа может применяться прогрев образца. Обычно, для удаления адсорбированных газов и воды достаточно прогрева при температуре 200° С

в течение нескольких часов. Углеводородные загрязнения при прогреве могут разлагаться, образуя графитизированный углерод, не удаляемый вплоть до температур превышающих 600° С, что особенно активно происходит на металлических поверхностях. Недостатком метода термического травления является необходимость нагрева до высоких температур, что в свою очередь приводит к протеканию различных процессов, приводящих к изменению объемных свойств образца (диффузия растворенных газов и примесей и т.п.).

1.3 Ионное травление поверхности.

Ионное травление широко распространенный метод очистки поверхности от различных углеводородных загрязнений. Более того, он применяется для исследования распределения элементов по глубине образца (ионное профилирование). При бомбардировке поверхности твердого тела ионами инертного газа (в основной используется аргон), на его поверхности протекают сложные процессы. Приближаясь к поверхности, часть ионов отражается от нее, а у другой может изменяться заряд или атом вообще может стать нейтральным. При рекомбинации выделяется энергия, которая может освобождать из решетки вторичные электроны (поверхностный Оже-эффект). После рекомбинации нейтральный атом, имея значительную кинетическую энергию, внедряется в решетку на значительную глубину. При этом он передает энергию атомам решетки путем столкновения с ними. Часть возбужденных атомов поверхности получает такое прибавление энергии, что они могут преодолеть энергию связи с решеткой и уйти в окружающее пространство (распылиться), а другая часть может только мигрировать по поверхности. Вырвавшись с поверхности частицы, могут осесть на анод, образуя заметный слой вещества, или возвратиться на образец. Бомбардировка поверхности ионами инертного газа приводит к различным результатам в зависимости от типа соединения.

2. Средства измерений, оборудование, материалы, реактивы

2.1 Средства измерений и оборудование

Многофункциональная аналитическая установка «SPECS», фирмы SPECS GmbH, Германия, включающая измерительные блоки для метода рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии, систему анализа поверхности, электронные стойки для управления оже- и рентгеноэлектронными источниками.

Комплект оборудования для создания и контроля вакуума в системе (препарационная камера и высоковакуумная).

Циркуляционный водный охладитель турбомолекулярных насосов и рентгеновских трубок.

Весы лабораторные аналитические, НмПВ не более 0,1 г, НПВ не более 300 г, класс точности «II» или «I» по ГОСТ Р 53228-2008.

2.2 Материалы, реактивы, стандартные образцы

Стандартные образцы (CRM, RM) меди, золота и серебра для метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2.3 Метод измерения

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на законе внешнего фотоэффекта, установленного Эйнштейном, суть которого состоит в том, что под действием коротковолнового электромагнитного излучения (видимый свет, УФ-излучение, рентгеновское излучение) из вещества выбиваются фотоэлектроны. Фотоэлектроны имеют определенную кинетическую энергию, величина которой зависит от энергии квантов возбуждающего излучения и энергии связи электронов:

$$E_{\text{св.}} = h\nu - E_{\text{кин.}} - \Phi_s, \quad (1)$$

где $h\nu$ - энергия фотона, $E_{\text{кин.}}$ - измеренная кинетическая энергия фотоэлектрона, Φ_s - работа выхода спектрометра.

Из уравнения (1) видно, что если величины $h\nu$ и $E_{\text{кин.}}$ известны, то можно определить энергию связи $E_{\text{св.}}$ соответствующего уровня. Для определения $E_{\text{кин.}}$ используют рентгеновские фотоэлектронные спектрометры.

3. Подготовка к выполнению измерений

3.1 В качестве объекта анализа выступает материал поверхности трения. При этом, дополнительно, для каждого исследуемого образца (пробы) при анализе должно быть обеспечено:

- в случае использования внешнего стандарта линии C 1s (285 эВ) от слоя углеводорода или Au 4f (84 эВ) – проводящий контакт между поверхностью образца и заземленным образцедержателем;
- наличие электростатического равновесия между образцом подложки со смазочным материалом и системой измерения.

3.2 Образцы испытуемого вещества не должны разлагаться в вакууме и под действием рентгеновского излучения.

3.3 Для определения зарядового состояния атомов необходимо знать положение аналитических пиков элементов по шкале энергии связи для того, чтобы сравнивать с имеющимися значениями (См. таблицы В.1 – В.5 приложения В).

3.4 При использовании монохроматического источника следует учитывать, что энергия фотонов может не соответствовать табличным значениям ($MgK\alpha$ 1253.6 эВ, $AlK\alpha$ 1486.61 эВ). Для ее определения определяют разницу в положении основного $Cu\ 2p$ и оже- $(Cu\ L_3VV)$ пиков меди. Более точно это осуществляется, при имеющихся двух источников: монохроматического и немонхроматического. В этом случае необходимо сравнить положение основных пиков.

3.5 Дополнительно, в качестве стандартных образцов для проведения калибровки аналитического оборудования (установления градуировочной характеристики), возможно использовать элементы: медь, золото и серебро, так как их аналитические пики соответствуют различным диапазонам шкалы энергии связи: начальному ($Au\ 4f$), среднему ($Ag\ 3d$) и конечному ($Cu\ 2p$). При калибровке шкалы энергии следует учитывать два фактора: растяжение-сжатие шкалы и линейный сдвиг. Последний может быть откорректирован в результате определения нуля шкалы энергии по уровню Ферми какого-либо металла. Металл выбирается из соображений относительно высокой плотности состояний на уровне Ферми и строго ступенчатой формы. В первом приближении этим требованиям удовлетворяет серебро.

3.6 Для каждого анализируемого образца как до трения, так и после трения необходимо подготовить не менее шести образцов, которые должны быть проанализированы в условиях внутрилабораторной прецизионности в течение одной рабочей недели. При подготовке образцов добиваются их однородности и одинаковости и обеспечивают условия их хранения, позволяющие сохранить стабильность физико-химического состава.

3.7 Образцы до и после трения (размером 10*10*2 мм) крепятся к держателю образцов и загружаются в препаративную камеру согласно инструкции по эксплуатации аналитической установки «SPECS».

3.8 Включение источника электронов и системы анализа выполнить согласно инструкции по эксплуатации аналитической установки «SPECS».

3.9 Процедуру установления градуировочной характеристики (в зарубежном понимании калибровки системы анализа) выполнить согласно инструкции по эксплуатации аналитической установки «SPECS» Примечание – процедура калибровки, приведенная в инструкции по эксплуатации аналитической установки «SPECS», соответствует международному стандарту ИСО [1].

4. Выполнение анализа (измерений)

4.1 Образцы (пробы), заранее подготовленные, должны быть загружены в препаративную камеру, а затем в камеру высокого вакуума.

4.2 С учетом спецификации анода необходимо записать обзорные спектры (не меньше 6) с поверхности материала для исследования элементного состава с энергией пропускания энергоанализатора равной 40 эВ.

4.3 Для исследования химической связи и определения количественного содержания элементов необходимо записать спектры внутренних линий с различной энергией пропускания фотоэлектронов и числа сканирования по образцу. Запись этих спектров следует осуществлять с малым шагом для всех интересующих значений энергии пропускания и апертур.

4.4 Интерпретация записанных спектров (качественный анализ) должна быть выполнена по положению аналитических линий в спектрах (положение пиков в спектре необходимо идентифицировать, руководствуясь международным стандартом [2] и базой данных NIST [3]).

4.5 Оценку качественного и количественного состава материала, следует выполнять с использованием программного обеспечения Casa XPS, позволяющего использовать таблицы относительных коэффициентов элементной чувствительности (вагнеровские, скойфелдовские).

4.6 Расчет количественного содержания элементов А и В (C_A , C_B) в анализируемом образце следует проводить по интенсивности линий (I_A , I_B) в спектре, которая прямо пропорциональна содержанию функциональных групп в анализируемом слое:

$$I_A/I_B = C_A/C_B$$

где C_A , C_B – искомая концентрация элементов в образце (пробе),

I_A , I_B – интенсивность рентгеновской фотоэлектронной линии.

5. Обработка результатов измерений

За результат измерений массовой доли элемента в образце $\bar{X}$, % принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичных измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (в течение пяти рабочих дней), абсолютное расхождение между которыми не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности (R_L):

$$X_{\max} - X_{\min} \leq \frac{R_L}{100} \times \left(\frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6} \right), \quad (3)$$

где R_L – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности для шести результатов единичных измерений, таблица 2, % ;

$X_{\max}$ – максимальное значение результата единичного измерения массовой доли элемента из шести результатов единичных измерений, %;

$X_{\min}$ – минимальное значение результата единичного измерения массовой доли элемента из шести результатов единичных измерений, %.

Литература к практическому занятию

1. ISO 15472:2010 «Surface chemical analysis. X-ray photoelectron spectrometers. Calibration of energy scales»
2. ISO 10810:2010 «Surface chemical analysis. X-ray photoelectron spectroscopy. Guidelines for analysis»
3. NIST Standard Reference X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 3.5, National Institute of Standards and Technology (NIST) Technology Services
4. Д. Бриггс и М. Сих, Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, изд. «Мир», Москва, 1987
5. La Surface AES/XPS database of energies and spectra
6. M. P. Seah, Surf. Interface Anal. 14, 488, 1989
7. M. P. Seah, I.S. Gilmore, and G. Beamson, Surf. Interface Anal. 26, 642, 1998

Глава 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопия — раздел физики и аналитической химии, посвящённые изучению спектров взаимодействия излучения (в том числе, электромагнитного излучения, акустических волн и др.) с веществом. В физике спектроскопические методы используются для изучения всевозможных свойств этих взаимодействий. В аналитической химии — для обнаружения и определения веществ при помощи измерения их характеристических спектров, т.е. методами спектрометрии.

Области применения спектроскопии разделяют по объектам исследования: атомная спектроскопия, молекулярная спектроскопия, масс-спектроскопия, ядерная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и другие.

Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при изучении структурно-информационных свойств различных веществ.

В основе этого метода лежит такое физическое явление, как инфракрасное излучение. Инфракрасное излучение также называют «тепловым» излучением, так как все тела, твёрдые и жидкие, нагретые до определённой температуры, излучают энергию в инфракрасном спектре. При этом длины волн, излучаемые телом, зависят от температуры нагревания: чем выше температура, тем короче длина волны и выше интенсивность излучения.

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (волновое число) инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов (рис.5.1).

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

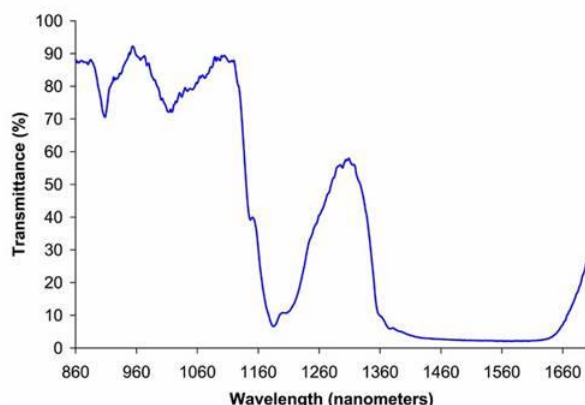


Рис. 5.1 - Ближний ИК-спектр жидкого этанола

Количественная связь между интенсивностью I прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения I_0 и величинами, характеризующими поглощающее вещество, основана на законе Бугера-Ламберта-Бера, т. е. на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации вещества в пробе.

$$I = I_0 e^{-kd}$$

Энергия падающего излучения экспоненциально уменьшается при прохождении через слой вещества толщиной d , здесь k -коэффициент поглощения вещества.

Мерой интенсивности полосы поглощения служит величина T -пропускание, причем $T = I/I_0$.

Произведение $dk = D = \ln I_0/I$ является выражением оптической плотности.

Поглощение $A = 1 - T = 1 - I/I_0$, Таким образом, $D = \ln(1/T)$.

При этом о количестве вещества судят не по отдельным полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (4-5), то удастся математически выделить их спектры даже при значительном перекрывании последних. Погрешность количественного анализа, как правило, составляет доли процента.

На практике обычно инфракрасный спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты ν или длины волны λ ($\nu[\text{см}^{-1}] = 1/\lambda[\text{см}] = 10000/\lambda[\text{мкм}]$) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициента пропускания T ; коэффициента поглощения A ; оптической плотности D .

Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Метод

основан на явлении поглощения группами атомов испытуемого объекта электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне. ИК-спектры поглощения образуются в результате селективного поглощения излучения при распространении в веществе ИК-излучения, когда его частота совпадает с некоторыми собственными частотами колебаний атомов в молекулах (в случае твёрдого тела - с частотами колебаний кристаллической решётки), а также с частотами вращения молекулы как целого. В результате селективного поглощения в непрерывном спектре ИК-излучения, прошедшего через вещество, образуются "провалы" - полосы поглощения. Поглощение связано с возбуждением молекулярных колебаний квантами инфракрасного света. При облучении молекулы инфракрасным излучением поглощаются только те кванты, частоты которых соответствуют частотам валентных, деформационных и либрационных колебаний молекул.

Инфракрасная спектроскопия широко применяется для анализа смесей и идентификация чистых веществ. Идентификация чистых веществ производится обычно с помощью информационно-поисковых систем путем автоматического сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ. Для идентификации новых веществ (молекулы которых могут содержать до 100 атомов) применяют системы искусственного интеллекта. В этих системах на основе спектроструктурных корреляций генерируются молекулярные структуры, затем строятся их теоретические спектры, которые сравниваются с экспериментальными данными. Исследование строения молекул и др. объектов методами инфракрасной спектроскопии подразумевает получение сведений о параметрах молекулярных моделей и математически сводится к решению обратных спектральных задач. Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомых параметров, рассчитанных с помощью специальной теории спектральных кривых к экспериментальным.

Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику химических реакций, регистрировать короткоживущие (время жизни до 10^{-6} с) частицы, уточнять отдельные геометрические параметры, получать данные для вычисления термодинамических функций и др.

Обычно удается получать данные для молекул, содержащих атомы лишь первых четырех периодов периодической системы. Поэтому инфракрасная спектроскопия как метод изучения строения молекул получил наибольшее распространение в органической и элементоорганической химии. В отдельных случаях для газов в инфракрасной области удастся наблюдать вращательную

структуру колебательных полос. Это позволяет рассчитывать дипольные моменты и геометрические параметры молекул, уточнять силовые постоянные и т.д.

Инфракрасная спектроскопия имеет ряд преимуществ перед спектроскопией в видимой и ультрафиолетовой областях, так как позволяет проследить изменение всех основных типов связей в молекулах исследуемых веществ. При использовании инфракрасной спектроскопии для определения качественного и количественного состава природных смесей не происходит разрушение веществ, что позволяет применять их для последующих исследований.

Как известно, при инфракрасной спектроскопии в диапазоне каждой химической группировке органической молекулы соответствует определенный набор полос поглощения, которые хорошо изучены и приведены в соответствующих справочниках. При этом следует отметить, что в процессе снятия инфракрасного спектра создаются помехи на определенных длинах волн, связанные с поглощением электромагнитного излучения связями растворителей О-Н и С-Н.

Положительной особенностью метода инфракрасной спектроскопии является то, что полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ располагаются в определенном диапазоне инфракрасного спектра например, $3720\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ - диапазон валентных колебаний групп -ОН; $3050\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ - групп -СН, -СН₂, -СН₃ органических веществ (рис. 5.2). Точное положение максимума полосы поглощения атомной группы в пределах этого диапазона указывает на природу вещества (так, максимум 3710 см^{-1} свидетельствует о наличии групп -ОН, а максимум 3030 см^{-1} - о присутствии групп =С-Н ароматических структур).

Однако, если исследуемый объект представляет собой не механические смеси, а является сложным химическим соединением, то указанные особенности инфракрасных спектров не обнаруживаются.

Число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на инфракрасных спектрах, дают представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ.

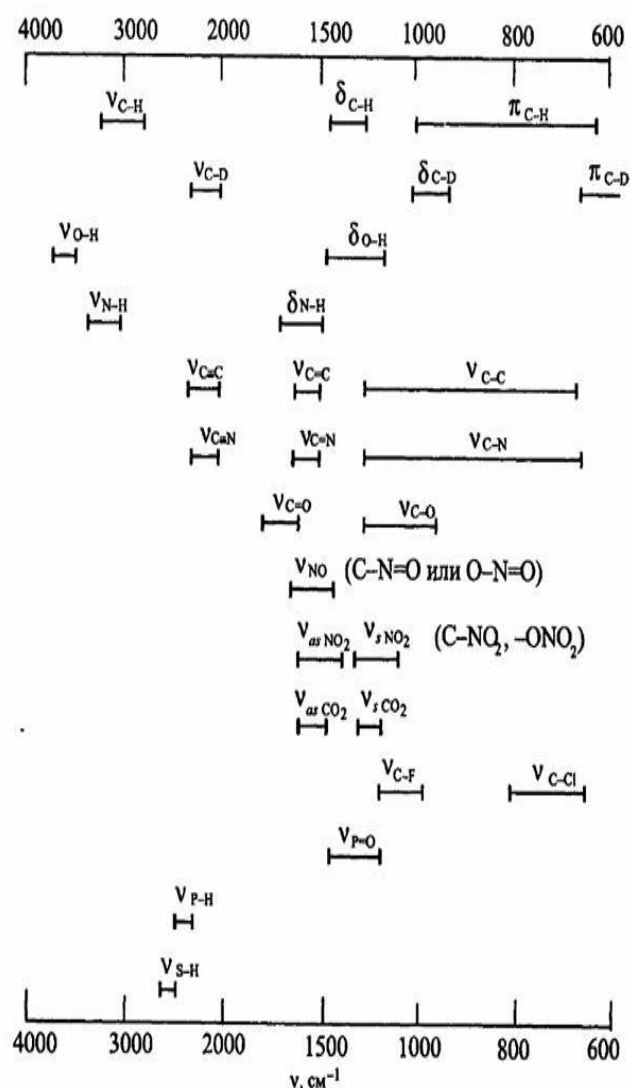


Рис. 5.2 - Характеристические частоты функциональных групп в органических соединениях

Интенсивность полосы поглощения определяется величиной, численно равной энергии, которую поглощают атомные или функциональные группы образца при прохождении через них инфракрасных лучей. Важным диагностическим показателем полос поглощения является величина пропускания. Данный показатель и концентрация вещества в снимаемом объекте связаны обратной пропорциональной зависимостью, что используется для количественных определений содержания отдельных компонентов.

Поглощение органических веществ в различных участках инфракрасного диапазона определяется входящими в состав молекулы химическими группировками, а точнее образующими их связями, поэтому метод позволяет суммарно определить родственные вещества, по характеристическим зонам поглощения.

Приборы для инфракрасной спектроскопии

Для регистрации спектров используют классические спектрофотометры и фурье-спектрометры.

Основные части классического спектрофотометра - источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с веществом (в любом агрегатном состоянии) помещается перед входной (иногда за выходной) щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора применяют призмы из различных материалов (LiF, NaCl, KCl, CsF и др.) и дифракционной решетки. Последовательное выведение излучения различных длин волн на выходную щель и приемник излучения осуществляется сканирование поворотом призмы или решетки. Источники излучения - накаливаемые электрическим током стержни из различных материалов. Приемники: чувствительные термопары, металлические и полупроводниковые термосопротивления (болометры) и газовые термопреобразователи, нагрев стенки сосуда которых приводит к нагреву газа и изменению его давления, которое фиксируется. Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой.

Достоинства приборов классической схемы: простота конструкции, относительная дешевизна. Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал: шум, что сильно затрудняет работу в далекой инфракрасной области; сравнительно невысокая разрешающая способность (до $0,1 \text{ см}^{-1}$), длительная (в течение нескольких минут) регистрация спектров.

Измерение спектра ИК-поглощения сводится к измерению интенсивности ИК-излучения, прошедшего через вещество, в зависимости от частоты излучения ν или длины волны λ . В классической абсорбционной ИК спектроскопии излучение от источника с непрерывным ИК-спектром (рис. 5.3) пропускают через кювету с исследуемым веществом; прошедшее через вещество излучение направляют на входную щель монохроматора, а из выходной его щели - на приёмник излучения. Затем сигнал усиливается и измеряется или регистрируется графопостроителем в процессе сканирования.

Двухлучевые спектрофотометры непосредственно регистрируют отношение $I(\nu)/I_0(\nu)$. Основные параметры ИК-спектра поглощения - число полос поглощения, их положение (определяемое ν или λ в максимуме поглощения), ширина и форма полос, величина поглощения в максимуме. Они определяются химическим составом и структурой молекул поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления, природы растворителя (в случае растворов) и др.

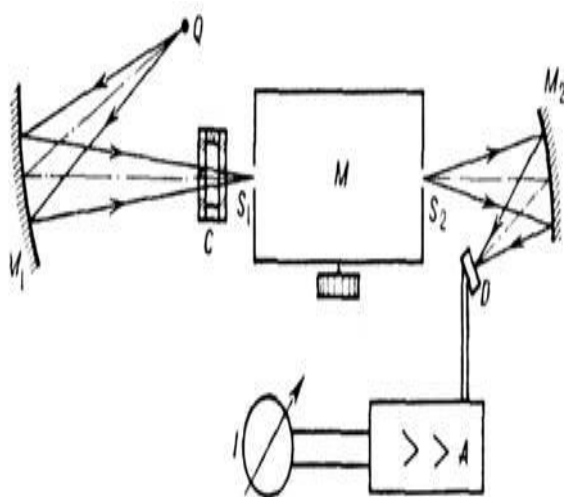


Рис. 5.3- Принципиальная схема однолучевого ИК-спектрометра: Q - источник непрерывного ИК спектра; M 1 - зеркало осветителя; M 2 - зеркало конденсора; C - кювета с исследуемым веществом; M - монохроматор; S₁ и S₂ - входная и выходная щели монохроматора; D - приёмник излучения; A - усилитель; I - измерительный или регистрирующий прибор.

В Фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а основным элементом - интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, которые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков.

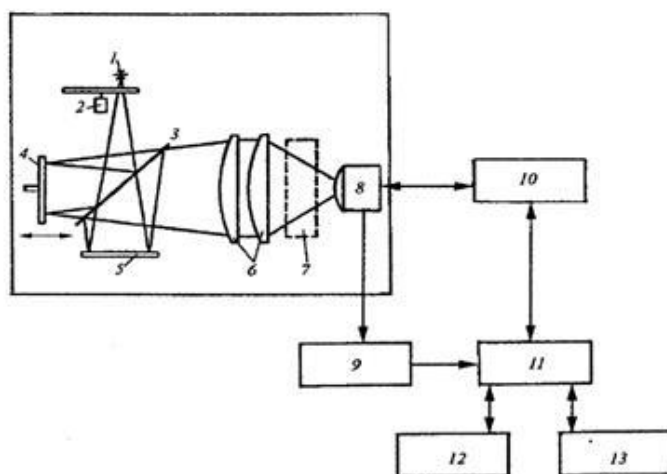


Рис. 5.4 - Блок-схема Фурье-спектрометра: 1 - источник излучения; 2 - прерыватель; 3 - светоделитель; 4 - подвижное зеркало; 5 - неподвижное зеркало; 6 - система линз; 7 - кюветное отделение; 8 - детектор; 9 - аналого-цифровой преобразователь; 10 - контроллер; 11 - компьютер; 12 - цифровая печать; 13 - дисковая память.

Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармонических составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ.

Наиболее эффективное использование оборудования для инфракрасной Фурье спектроскопии возможно только при соответствующей подготовке пробы, предназначенной для анализа. При работе на инфракрасных Фурье спектрометрах можно использовать как традиционные способы пробоподготовки для инфракрасной спектроскопии, так и некоторые новые приемы, которые обусловлены прежде всего меньшим количеством вещества, достаточным для анализа и возможностью использования дополнительных устройств (приставок).

Достоинства фурье-спектрометра: высокое отношение сигнал: шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до $0,001\text{см}^{-1}$). Недостатки: сложность изготовления и высокая стоимость.

Все спектрофотометры снабжаются ЭВМ, которые производят первичную обработку спектров: накопление сигналов, отделение их от шумов, вычитание фона и спектра сравнения (спектра растворителя), изменение масштаба записи, вычисление экспериментальных спектральных параметров, сравнение спектров с заданными, дифференцирование спектров и др. Кюветы для инфракрасных спектрофотометров изготавливают из прозрачных в инфракрасной области материалов. В качестве растворителей используют обычно CCl_4 , CHCl_3 , тетрахлорэтилен, вазелиновое масло. Твердые образцы часто измельчают, смешивают с порошком KBr и прессуют таблетки. Для работы с агрессивными жидкостями и газами применяют специальные защитные напыления (Ge, Si) на окна кювет. Мешающее влияние воздуха устраняют вакуумированием прибора или продувкой его азотом.

Для случая слабо поглощающих веществ (разреженные газы и др.) применяют многоходовые кюветы, в которых длина оптического пути достигает сотен метров благодаря многократным отражениям от системы параллельных зеркал. Большое распространение получил метод матричной изоляции, при котором исследуемый газ смешивают с аргоном, а затем смесь замораживают. В результате полуширина полос поглощения резко уменьшается, и спектр получается более контрастным. Применение специальной микроскопической техники позволяет работать с объектами очень малых размеров (доли мм).

1. Бердинский В. Л., Каныгина О. Н., Четверикова А. Г. Физические методы исследования веществ ОГУ 2014 г. 141 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/185183>
2. Сибирцев В.С. Экспериментальные методы исследования физико-химических систем. Часть 1. Основы теории строения вещества и физико-химических превращений [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.С. Сибирцев. — Электрон. текстовые данные. — СПб. : Университет ИТМО, 2016. — 78 с. — 2227-8397. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65379.html>
3. Л.И. Тушинский и др. методы исследования материалов. М.: мир. 2004, - 384 с.
4. Прудников В. В., Мамонова М. В., Прудникова И. А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы Физматлит 2011 г. 400 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207790>

Практическое занятие 1

Исследование поверхности методом ИК-Фурье спектроскопии на инфракрасном Фурье спектрометре Nicolet Series 380. Метод МНПВО

Подготовку твердых образцов для регистрации их инфракрасных спектров осуществляют двумя способами:

1. Суспензионный метод представляет собой растирание образца до мелкодисперсного состояния (размер частиц 2-7 мкм) и приготовление суспензии в иммерсионной жидкости с близким к образцу показателем преломления. При этом в качестве матрицы обычно используют вазелиновое масло, фторированные или хлорированные масла. Полученная полупрозрачная паста наносится с помощью шпателя на окно из оптического материала в виде тонкой равномерной пленки.

Наиболее часто в экспертной практике в качестве иммерсионной жидкости используется вазелиновое масло. Однако, спектр вазелинового масла имеет полосы поглощения в областях 2900, 1460, 1380 и 725 см⁻¹. Эти полосы накладываются на полосы поглощения образца, компенсировать их можно либо с помощью кюветы сравнения, либо путем вычитания спектра вазелинового масла из суммарного спектра. На практике перфторуглеродное масло используют при исследовании веществ в области 4000-1500 см⁻¹ (не поглощает фторированное масло), а вазелиновое масло – для исследования в области 1500-400 см⁻¹ (мало поглощает вазелиновое масло).

2. Прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов – основной и наиболее универсальный способ пробоподготовки. Он заключается в

тщательном перемешивании в агатовой ступке тонкоизмельченного образца с порошком КВг и последующем прессовании смеси в пресс - форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Для получения качественных спектров степень диспергирования вещества должна достигать размера частиц 2-7 мкм (сопоставимо с длиной волны инфракрасного излучения).

Иногда для облегчения растирания добавляют несколько капель перегнанного растворителя (четырёххлористого углерода или гексана), который испаряется при последующем растирании. Наилучшие результаты получаются при вакуумировании пресс - формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки. Для таблеток можно использовать бромид калия для спектроскопии или квалификации не ниже химически чистого, но предварительно высушенный от воды. Сушку бромида калия следует проводить при $t \approx 600^\circ\text{C}$ в течение не менее 6 часов и хранить его в эксикаторе с осушителем. Проводить такую тщательную подготовку необходимо, так как в противном случае получаемый спектр будет иметь широкие полосы адсорбированной воды в областях 3450 и 1630 см⁻¹.

С таблеток диаметром 3, 5, 7 мм и более можно регистрировать спектр без дополнительных устройств. Таблетки диаметром 1 и 2 мм необходимо исследовать с использованием микрофокусирующего устройства. Если пресс – форма не позволяет получать таблетки диаметром 1-3 мм, то можно использовать специально изготовленный, например, из картона, круглый вкладыш с вырезанным в центре отверстием соответствующего диаметра. Таблетки диаметром 1-3 мм используют при исследовании микроколичеств (до 10⁻⁹ г) вещества.

Метод прессования таблеток с КВг целесообразно использовать для образцов, которые нерастворимы в обычных растворителях, аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру и не содержат ионов, способных к обмену.

Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. С помощью специальных зеркальных микроприставок можно получать спектры поглощения очень малых объектов, что представляет интерес для биологии и минералогии.

Инфракрасная спектроскопия играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра. Методами инфракрасной спектроскопии наиболее широко исследуются ближняя и средняя области инфракрасного

спектра, для чего изготавливается большое число разнообразных (главным образом двухлучевых) спектрометров.

Далёкая инфракрасная область освоена несколько меньше, но исследование инфракрасных спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решёток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др.

В настоящее время для изучения структуры и свойств поверхностного слоя твердых и жидких материалов широко применяются исследования спектров отражения и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Он основан на поглощении поверхностным слоем вещества энергии электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, которая находится в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Исследование ИК спектров полимерных материалов классическим способом - получением спектров путем пропускания светового пучка через образец - часто не может быть проведено по ряду причин. Во-первых, для большого класса полимеров трудности возникают при изготовлении тонких (5-20 мкм) пленок, которые должны быть однородными по толщине. А для количественного анализа необходимо, кроме того, очень точно измерить эту толщину. Во-вторых, полимеры, высоконаполненные различными окислами, графитом, порошками металлов, практически не пропускают излучения даже в очень тонких слоях. В этих случаях изучение оптических спектров можно проводить методами отражения и НПВО, которые позволяют исследовать тонкий поверхностный слой образца.

Метод НПВО основан на явлении полного внутреннего отражения. Если угол падения θ светового луча на границу раздела двух сред с показателями преломления n_1 и n_2 , причем обязательно $n_1 > n_2$, превысит значение $\theta_{кр} = \arcsin(n_2/n_1)$, наступает явление полного внутреннего отражения, заключающееся в том, что световой пучок не распространяется во второй среде, а возвращается в первую (рис.5.5).

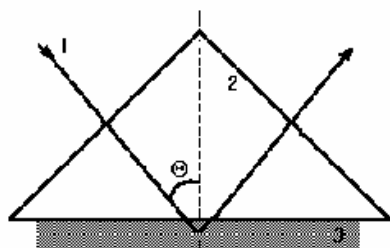


Рис. 5.5 - Ход лучей при полном внутреннем отражении ($\theta > \theta_{кр}$): 1- световой пучок; 2-высокопреломляющая призма; 3-исследуемый образец.

В действительности отражение не является полным, то есть свет проникает во вторую среду на глубину порядка длины волны излучения λ . Если при каких-то значениях коэффициент поглощения α вторая среда поглощает, то вышедший пучок будет ослаблен. Степень этого ослабления зависит от показателя поглощения исследуемой (второй) среды. Таким образом, спектр НПВО при углах $\theta > \theta_{кр}$ будет являться фактически спектром поглощения и подобен спектру, полученному на просвет. Если угол падения луча близок к критическому, то спектр НПВО напоминает скорее кривую дисперсии показателя преломления $n(\omega)$.

Спектр НПВО несет информацию как о показателе поглощения $\alpha(\omega)$ исследуемого материала, так и о дисперсии показателя преломления $n(\omega)$. Однако, спектры НПВО имеют ряд особенностей, которые необходимо учитывать при расшифровке и проведении идентификации материалов по спектрам внутреннего отражения.

Глубина проникновения d_p света в образец зависит от его относительного показателя преломления $n_{21} = n_2/n_1$ (который в области полосы поглощения испытывает сильную дисперсию), от угла падения светового пучка θ и от его длины волны λ следующим образом:

$$d_p = \frac{\lambda}{2n_{21}\pi\sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}.$$

Глубина проникновения определяется как расстояние от границы раздела, на котором амплитуда электрического поля уменьшается в e раз. Она составляет приблизительно $0,1 \lambda$ вблизи скользящего угла падения, а вблизи критического угла обращается в бесконечность. Для фиксированного угла падения глубина проникновения тем больше, чем ближе значения показателей преломления граничащих сред, то есть при $n_{21} \gg 1$, и увеличивается с ростом длины волны.

Для слабо поглощающих сред используется метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) (рис.5.6), который является одним из вариантов метода нарушенного полного внутреннего отражения. Пучок света, попадая на призму МНПВО претерпевает от боковых поверхностей призмы ряд отражений. Число отражений N зависит от длины L_0 , толщины d призмы и угла падения светового луча на образец θ : $N = L_0 \operatorname{ctg} \theta / d$.

Соотношение длины и толщины призмы должно быть таким, чтобы количество отражений получалось целым нечетным числом.

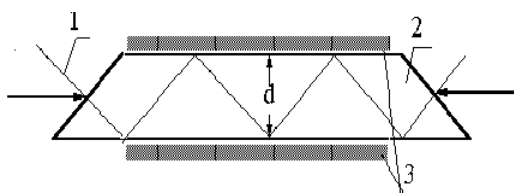


Рис. 5.6 - Ход лучей в призме МНПВО. (1- падающий луч; 2 - призма; 3 - исследуемые образцы)

Методика используется для лабораторных исследований состояния поверхности трибосопряжения, а также плёнок фрикционного переноса, образующихся на поверхности стального образца в результате фрикционного контакта металл - композиционный наноструктурированный материал.

Метод исследования – инфракрасная Фурье спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения. Основными преимуществами ИКФ-спектроскопии можно считать значительный выигрыш во времени при получении спектральных данных и возможность применения математических методов обработки информации: разностные методы, дифференцирование, разрешение кривых, метод отношений и факторный анализ. Еще одним преимуществом метода является возможность исследовать поверхность трибосопряжения без разрушения этой поверхности в процессе исследования.

Оборудование: ИКФурье спектрометр Nicolet Series 380 с программным обеспечением EZ OMNIC 7и приставкой МНПВО

Испытываемые образцы изготавливаются из стали 65Г, в виде кольцевых дисков с наружным и внутренним диаметрами 230 и 100 мм и толщиной от 1 до 3 мм. Они должны отвечать следующим требованиям:

- предельные отклонения по твердости для партии дисков одинакового материала не должны превышать ± 10 НВ;
- технологический процесс изготовления дисков из одного материала должен быть одинаковым;
- точность изготовления дисков: для валов не грубее 6 качества, для отверстия – 9 качества;
- шероховатость рабочих поверхностей не выше $R_a 2,5$;

Образец исследуемого материала выполняется в виде параллелепипеда размером 15×15×1мм из различных композитов.

Из каждого образца после трибосопряжения необходимо изготовить не менее шести образцов для исследования поверхности трения, что обеспечит достоверность статистической обработки результатов. Таким образом,

подготавливается целый ряд поверхностей трения, содержащих фрикционную пленку и продукты трения на них.

Для исследования поверхности трибосопряжения необходимо последовательно произвести запись ИК Фурье НПВО спектров поверхности трибосопряжения при различных временах (1 час, 3 часа, 6 часов, 12 часов) трибоконтакта (без разрушения образцов) и определить интенсивности линий в спектрах в различных частотных диапазонах.

Провести анализ полученных результатов с использованием методики обработки спектров. В результате обработки спектров:

- из интенсивности линий валентных колебаний С-Н полимерной молекулы ($2800-3200\text{ см}^{-1}$) получить информацию о наличии и стабильности пленки фрикционного переноса на поверхности трибосопряжения;
- по нарастанию интенсивности линий валентных колебаний С-Н полимерной молекулы ($2800-3200\text{ см}^{-1}$) при увеличении времени трибосопряжения получить информацию о кинетике образования пленки фрикционного переноса;
- из интенсивности линий деформационных колебаний ($1000-1350\text{ см}^{-1}$) получить информацию о структурных изменениях, происходящих в полимерной молекуле, перенесенной на поверхность трибоконтакта;
- из интенсивности полос присоединенных окислительных С=О связей ($1450-1750\text{ см}^{-1}$) получить информацию о процессах деструкции и окисления на трибоконтакте;
- по интенсивности полос примесных соединений получить информацию о компонентном составе полимерной фрикционной пленки.

Результатом взаимодействия полимера с поверхностью металла, как отмечалось выше, является образование *пленки переноса*, которая в свою очередь характеризуется разной толщиной по площади образца. Часто в пленке переноса имеются фрагменты полимерных молекул, образовавшиеся в результате деструкции полимерного композита, продукты окисления молекул, частички металлического контртела, находящегося в химической связи с молекулярными фрагментами полимера и т.д. Каждая поверхность трения, подготовленная для исследования, представляет собой как бы срез или моментальный снимок процесса трения на данный момент времени при определенной нагрузке, скорости относительного скольжения и т.д., который еще надо дешифровать.

Если толщина пленки в металлополимерном сопряжении сравнима с информационной глубиной метода анализа ($0,1-3\text{ мкм}$), то по инфракрасным спектрам, полученным с большой площади, можно судить о наличии пленки переноса на поверхности трибосопряжения, ее составе и структурных особенностях. В этих спектрах могут найти отражение процессы деструкции

полимерных молекул, т.е. разорванные и естественные связи атомов в молекуле полимера и т.д. Если исследовать отдельные стороны процесса трения в зависимости от времени, скорости скольжения, величины нагружения, материала фрикционных пар, можно определить кинетику формирования пленки фрикционного переноса, т.е. последовательность выхода компонент композита в пленку переноса. При таком подходе удастся получить последовательные срезы процесса трения, по которым можно частично, а иногда и полностью восстановить трибохимические процессы для данной фрикционной пары и режима трения.

Для проведения исследований поверхностей трибосистемы методом ИК Фурье-спектроскопии МНПВО необходимы плоские образцы с размерами исследуемой поверхности не менее 10×30 мм. Исследования можно проводить прямо с поверхности кольцевого диска через определенные промежутки времени, не разрушая образец.

Предел обнаружения по толщине полимерной пленки на поверхности стального диска достигает $0,1$ мкм.

Порядок проведения исследований: подготовка образцов к исследованию; закрепление образцов в приставке МНПВО; запись ИК Фурье спектров в программе EZ OMNIC 7; расшифровка спектров.

Обработка данных и оформление результатов исследований.

По положению аналитических линий в ИК Фурье спектрах поверхностей трения в различные временные промежутки оценивается наличие и состояние пленки фрикционного переноса при трении с различными исследуемыми композитами при различных параметрах и временах трибосопряжения.

Как правило, при регистрации спектров для качественного анализа и для определения наличия пленки на поверхности трибосопряжения выбираются наиболее интенсивные линии валентных колебаний С-Н полимерной молекулы ($2800-3200$ см⁻¹). Критерием наличия пленки фрикционного переноса в зоне трибосопряжения является появление в спектре МНПВО полос поглощения симметричных ($2900-2870$ см⁻¹) и асимметричных валентных ($2990-2950$ см⁻¹) и деформационных ($1200-1600$ см⁻¹) колебаний (рис.5.7).

Для исследования процесса деструкции полимерной молекулы и структурных изменений в поверхностном слое образца более информативными являются деформационные колебания ($1000-1350$ см⁻¹) и полосы присоединенных окислительных С=О связей ($1450-1750$ см⁻¹). Интенсивность и энергетическое положение этих полос чувствительно к разрывам полимерной цепи, присоединению концевых групп, химических элементов и соединений, образовавшихся при трибосопряжении. Выводы об этих процессах могут быть сделаны при сравнении интенсивности и энергетического положения линий

спектров, полученных с трущихся поверхностей со спектрами исходных полимерных композиций.

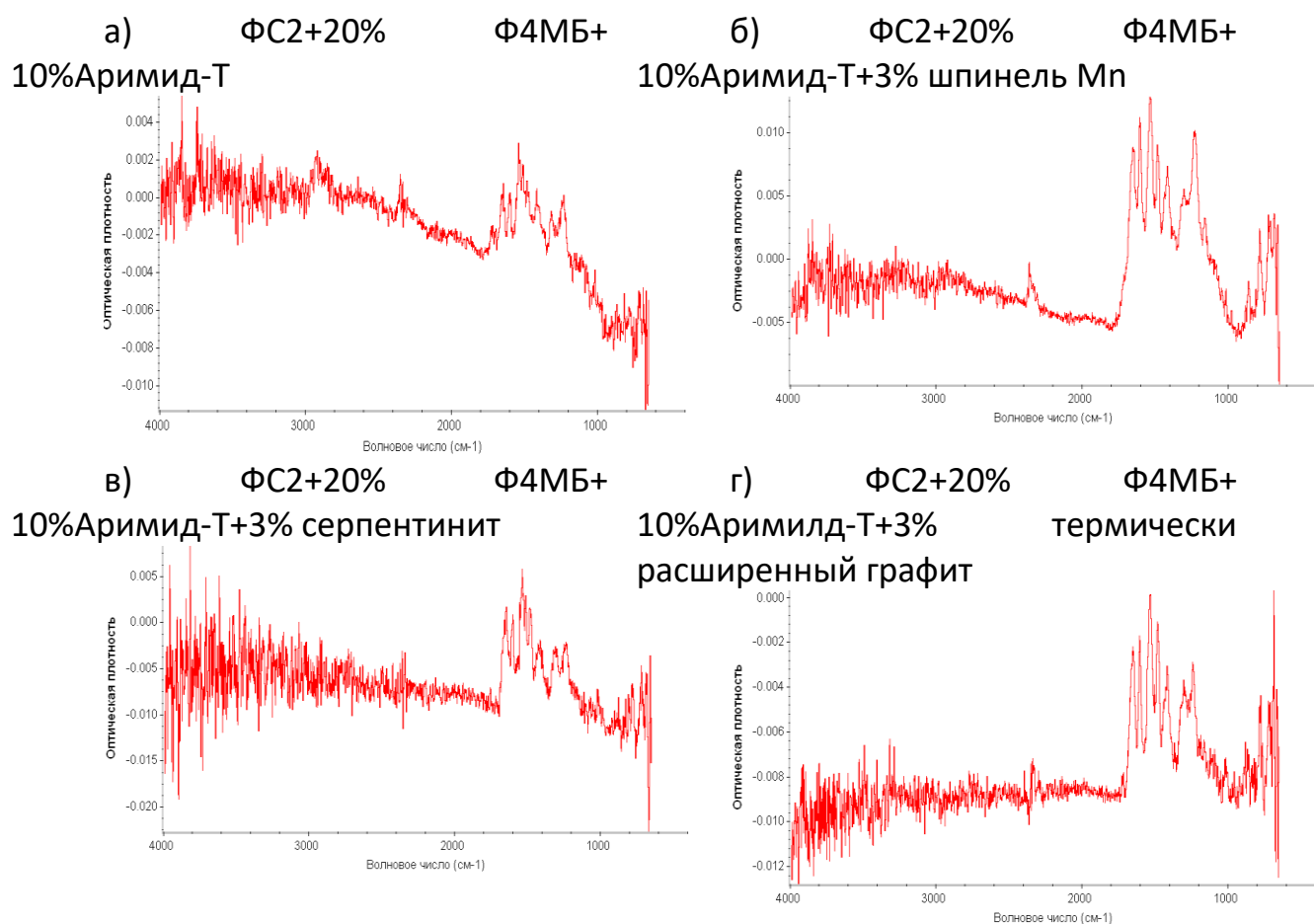


Рис.5.7 - ИК-Фурье МНПВО спектры пленок фрикционного переноса на стальном диске при трибосопряжении с композитами на основе ФС-2

Практическое занятие 2

Проведение анализа и оценка качества структуры нанопокровов на исследовательском комплексе анализа изображений Thixomet

Металлографический анализ на Исследовательском комплексе анализа изображений Thixomet позволит установить связи между технологическими параметрами нанесения покровов, физико-механическими и эксплуатационными свойствами через качественные и количественные характеристики структуры. Наряду с установлением связи технология–структура–свойства металлографические исследования позволяют судить о стабильности технологических параметров нанесения покровов, косвенно оценивать уровень прочности соединения с основным металлом, анализировать поверхности трения, выявлять трещины и несплошности, определять механизмы адгезионного и когезионного разрушений, рассматривать изменения в структурах при трибосопряжении.

Подготовка образца

Для реализации эксперимента предварительно изготавливается образец из исследуемого материала. На автоматическом высокоточном отрезном станке Brilliant 221 вырезается фрагмент материала разметом 10x10x1.5 мм, затем он запрессовывается в «таблетку» из бакелита при температуре 180°C и давлении 11МПа в полностью автоматизированном прессе для горячей запрессовки Oral 460. Полученная заготовка шлифуется на односторонней шлифовально-полировочной машине Sapphir 550.

Методика

- на анализируемом изображении должно быть не менее 500 зерен
- мелкие зерна (отличающиеся от среднего размера на 5-6 баллов) не должны учитываться

Алгоритм работы

1. Создайте новый проект Ctrl+N
 - нажмите Ctrl+N, откроется диалог создания нового проекта
 - выберите название микроскопа в выпадающем списке Микроскоп
 - в выпадающем списке Увеличение микроскопа выберите текущее значение увеличения
 - в поле Название проекта введите желаемое название проекта
 - нажмите Ок
2. Выберите один из стандартов по оценке размера зерна
 - в главном окне Thixomet выберите пункт меню Анализ>Выбор стандарта, откроется окно с перечнем доступных стандартов

- выберите интересующий стандарт двойным нажатием левой кнопки мыши, при этом его название отобразится в заголовке окна, содержащего изображение

3. Если это необходимо, ознакомьтесь с требованиями стандарта

4. Создайте изображение для анализа:

Для построения цветного изображения следует убедиться что кнопка Конвертировать в уровни серого не нажата.

Выберите вариант построения панорамного изображения:

Ручное построение:

- создайте новый проект Ctrl+N
- нажмите клавишу Пробел, при этом изображение из окна Трансляция с камеры будет захвачено в главное окно

- выберите направление перемещения по образцу нажатием одной из клавиш < > ^ v на выносной цифровой клавиатуре, при этом на изображение будет автоматически нанесен инструмент Выделение области положение которого отслеживается в окне Трансляция с камеры

- переместите предметный столик так, чтобы выделенный фрагмент в окне Трансляция с камеры переместился к противоположному краю. Пока кружок в левом верхнем углу окна Трансляция с камеры имеет зеленый цвет - стыковка изображений возможна

- нажмите клавишу Пробел, при этом изображение из окна Трансляция с камеры будет захвачено и состыковано с уже находящимся в главном окне

- если виден перепад по освещенности, подберите фон и начните построение панорамы заново

- Выполняйте действия 3-5, пока не будет построена панорама требуемой площади

- Расширенный фокус

- Построение 3D модели

- Построение панорамы на микроскопе, оснащенный моторизованным столом Автоматическое построение панорамы по шаблону на микроскопе, оснащенный моторизованным столом

5. Создайте диапазон по уровню серого для зерна:

- вызовите окно Цветовые гистограммы (Ctrl+G)

- зажмите клавишу Ctrl и дважды нажмите левой кнопкой мыши на интересующий объект

- в появившемся окне введите название для диапазона, нажмите кнопку Применить, в окне Цветовые гистограммы автоматически будет создан диапазон

- включите Режим мерцания, оцените соответствие заливки реальным размерам объекта. Режим мерцания будет работать до повторного нажатия кнопки

- если это необходимо, отредактируйте диапазон, для этого следует нажать левой кнопкой мыши на диапазон в окне Цветовые гистограммы, чтобы выделить его, затем привести курсор мыши на его границу (при этом граница окрасится в красный цвет) и зажав кнопку мыши переместить границу на нужное место. Редактирование диапазона можно выполнять и на панораме, для этого зажмите клавишу Ctrl и один раз нажмите левой кнопкой мыши на объект для добавления его цвета к диапазону, и правой для вычитания.

Для работы с цветными изображениями редактирование диапазона проще

проводить следующим образом:

- для добавления какого-либо цвета к текущему диапазону зажмите клавишу Ctrl и нажмите левой кнопкой мыши на этот цвет
- для вычитания какого-либо цвета из текущего диапазона зажмите клавишу Ctrl и нажмите правой кнопкой мыши на этот цвет

6. Запустите анализ, нажав кнопку Выполнить анализ (Ctrl+A)

7. Включите Режим мерцания, оцените соответствие распознанных границ реальным границам зерен. Режим мерцания будет работать до повторного нажатия кнопки

8. Если результаты распознавания вас не удовлетворяют, обратитесь к настройкам стандарта

9. Вызовите отчет:

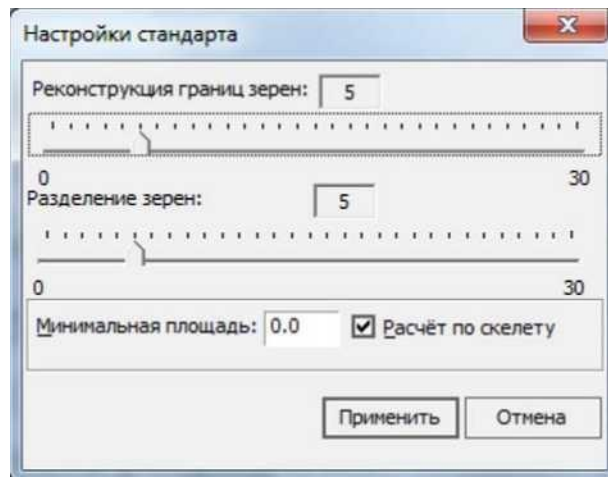
- в главном окне Thixomet выберите пункт меню Анализ> Выбор стандарта, откроется окно с перечнем доступных стандартов
- под названием текущего стандарта дважды нажмите левой кнопкой мыши на слове Отчет, при этом откроется окно, содержащее отчет

Если автоматическое распознавание границ зерен невозможно, следует воспользоваться инструментом Размер зерна

Настройки стандарта

В этом разделе описаны настройки следующих стандартов: ГОСТ 5639, DIN 50601, ASTM 1382, ASTM E1 12, ISO 643 и ISO 2624.

Для вызова окна настроек нажмите кнопку Настройка анализа



После изменения каких-либо параметров в окне Настройки стандарта необходимо нажать кнопку Применить.

1. Ползунок Реконструкция границ зерен позволяет восстановить плохо протравленные границы, чем больше значение параметра, тем больше границ будет распознано

2. Ползунок Разделение зерен используется для геометрического разделения зерен

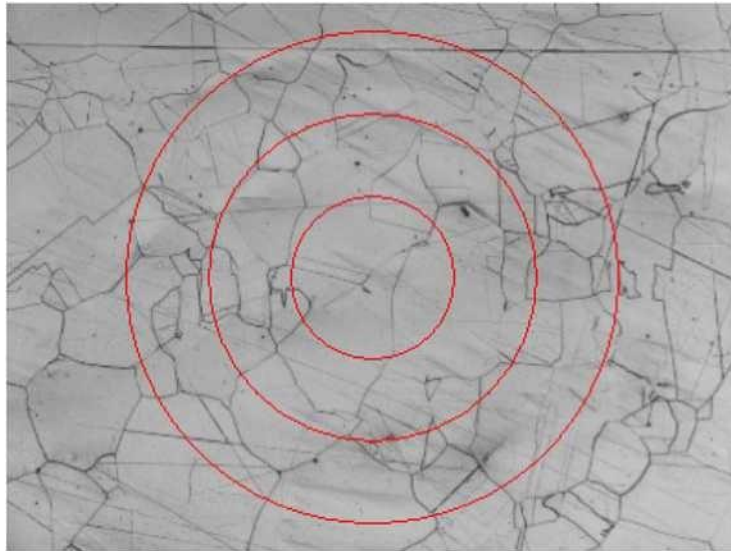
3. Параметр Минимальная площадь позволяет задать площадь, начиная с которой зерна не будут учитываться при анализе

4. Если стоит флажок Расчет по скелету, то границы между зернами будут утонены до 1 пикселя

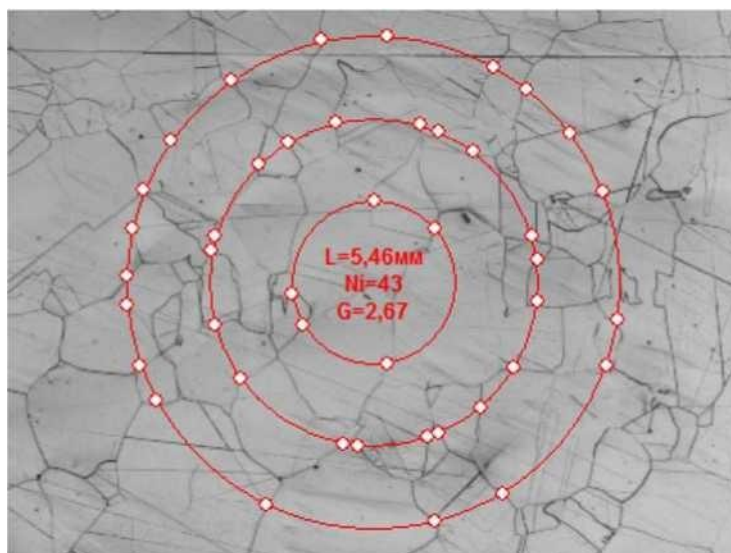
5. Параметры Минимальный процент и Исключать из анализа доступны только в стандартах ГОСТ 5639 и DIN 50601. Если установлен флажок Исключать из анализа, то в отчете не будут учтены номера зерна, объемный процент которых будет меньше значения, введенного в поле Минимальный процент. Если флажок не установлен, то на гистограмме в отчете номера зерна, объемный процент которых меньше значения, введенного в поле Минимальный процент, будут обозначены красным цветом.

Ручное измерение

1. Создайте новый проект Ctrl+N
2. Выберите один из стандартов по оценке размера зерна
3. Создайте изображение для анализа
4. Выберите в главном окне Thixomet инструмент Размер зерна и нажатием правой кнопки мыши установите его на панораму.



5. Левой кнопкой мыши укажите места пересечения границ зерен и секущих окружностей



6. Вызовите отчет

Глава 6

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ NEWVIEW600SWLI

С целью анализа влияния наномодифицированных присадок к композитам с различными наноразмерными добавками, на микрорельеф поверхности трения проводилось изучение состояния поверхности металлического контртела (дисков) после трения на торцевой машине трения. Морфология поверхности исследовалась с помощью системы анализа поверхности (интерференционного микроскопа – оптического профилометра «NewView-600» фирмы ZYGO).

Система анализа поверхности оборудована объективом с 10-ти кратным увеличением. Площадь сканирования данного объектива составляет 0,371 мм². Для трансформации данных полученных на NewView 600 использовано программное обеспечение MetroPro 9. Данные преобразуются в графические схемы и цифровые результаты и отображаются на экране монитора.

В результате исследования каждого образца были получены следующие параметры шероховатости поверхности: PV – расстояние между линией выступов и линией впадин, т.е. наибольшим пиком и наибольшей впадиной на базовой линии плоскости; Rms – среднеквадратичная шероховатость поверхности, характеризующая среднеквадратичное отклонение профиля поверхности относительно базовой линии; R_a – средняя шероховатость, определяется как среднее арифметическое отклонение профиля от средней наклонной прямой или плоскости (средней линии профиля, средней плоскости), проведенной методом наименьших квадратов. Определяется как площадь отклонения профиля шероховатости относительно средней прямой (плоскости) деленной на общую длину базовой линии. В качестве основного критерия при оценке микрорельефа поверхности использован параметр R_a – изменение средней шероховатости.

Практическое занятие

Исследования морфологии поверхности лабораторных образцов.

Оценка морфологии поверхности проводится на профилометре NewView 600, по таким параметрам как: высота между самой низкой и самой высокой точками рельефа поверхности, среднеквадратическое отклонение всех точек от виртуальной плоскости, подогнанной к рельефу поверхности, средняя шероховатость.

Испытания проводятся при нормальных климатических условиях ($25 \pm 5^\circ\text{C}$, относительная влажность не более 80%, атмосферное давление от 630 до 800

мм.рт.ст.). Перед проведением испытаний необходимо выполнить ряд настроек профилометра (рисунок 6.1).

Настройка профилометра:

1. Установка функции предотвращения столкновения с объективом «Z-stop». Для этого в программе MetroPro необходимо привести ось Z в положение «home z-axis», затем опустить объектив при помощи джойстика таким образом, чтобы расстояние до образца было меньше фокусного и нажать кнопку «Z-STOP».

2. Настройка положения объектива – Ручная платформа. Платформу для закрепления образца необходимо привести в горизонтальное положение при помощи ручек регулировки и переместить вокруг X и Y так, чтобы объектив оказался над платформой для закрепления образца.

3. Настройка объектива. При помощи рукояти необходимо сфокусироваться на исследуемом образце, затем, повернув юстировочное кольцо, совместить фокус с интерференцией. Если объект имеет высокую шероховатость, следует настроить юстировочное кольцо так, чтобы полосы интерференции находились посередине между высокой и низкой точкой.

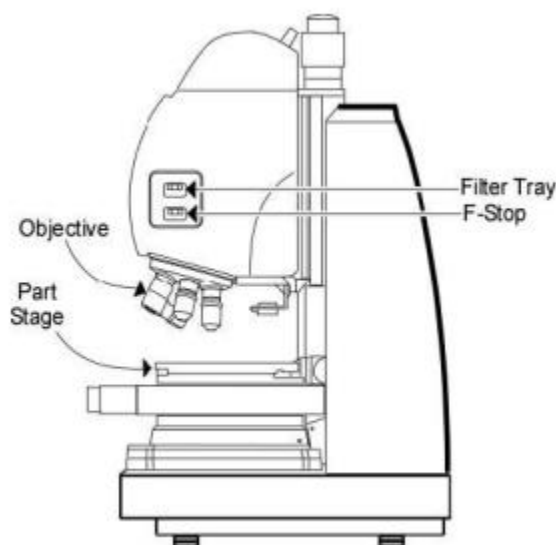


Рис. 6.1 - Профилометр NewView 600.

Проведение измерений:

1. Исследуемый образец закрепляют на специальной платформе
 2. Запускают программу MetroPro. В появившемся окне выбираем подпрограмму Micro.app. Выбирают установленный объектив путем нажатия на кнопку смены объектива.

3. В окне Measure controls – параметры измерения (рисунок 6.2) устанавливаются режим измерения (Acquisition Mode), режим камеры (Camera

Mode), глубина сканирования (Scan Length), минимальный размер участка (Min Area Size), количество усреднений (Number of Averages).

Zygo Measurement Controls	
Comment:	
Part Number:	Min Mod (%): 7
Serial Number:	Min Area Size: 7
Instrument: NewView6008 Id 0 SN 063076	
Acquisition Mode: Scan	
Camera Mode: 640x480 72 Hz	Image Zoom: 1X
	Remove Fringes: On
Subtract Sys Err: Off	Number of Averages: 0
Sys Err File: SysErr.dat	FDA Noise Threshold: 10
Phase Controls AGC: Off Phase Res: High Connection Order: Location Discon Action: Filter	
Scan Controls Scan Length: 5 um bipolar (2 sec) Extended Scan Length: 1000 um FDA Res: High 2G	

Рис. 6.2 - Окно Measure controls.

4. В окне Analyze controls – параметры анализа (рисунок 6.3) устанавливаются параметры фильтрации, которые определяют настройки, действующие при проведении анализа.

Zygo Surface Map Controls	
Remove: Plane	Min Area Size: 0
Sphere Radius: 0 um	
Trim: 0	Remove Spikes: Off
Trim Mode: All	Spike Height (xRMS): 2.50
Data Fill: Off	
Data Fill Max: 25	
Filter: Off	
Filter Type: Average	
Filter Window Size: 3	
Filter Trim: Off	
Filter Low Wavelen: um	Filter Low Wavelen: um
Filter High Wavelen: um	Filter High Wavelen: um
Filter Low Freq: 1/mm	Filter Low Freq: 1/mm
Filter High Freq: 1/mm	Filter High Freq: 1/mm

Рис. 6.3 - Окно Analyze controls.

5. Настраивается профилометр как описано в пункте 1.

6. Фокусировка. Устанавливаем программные настройки (Measure controls - параметры измерения, Analyze controls - параметры анализа). Нажимаем на кнопку смены объектива до тех пор пока на ней не высветится маркировка установленного в системе объектива. Выбираем глубину

сканирования (scan length control). Настройте профилометр для начала измерения как описано в пункте 1. Устанавливаем фильтр F1. Перемещаем объектив по оси Z на высоту от объекта, равную его фокусному расстоянию. Нажимаем клавишу F5 для автоматической установки уровня освещения.

7. Грубая настройка фокуса. Фокусируемся на детали и находим интерференцию. Если не удаётся найти фокус, обратите внимание на вспышку света в процессе перемещения по оси Z. Эта вспышка и является поверхностью образца, проскальзывающей мимо фокуса. Повторно нажимаем F5. При отсутствии интерференции, настройте угол наклона платформы.

8. Нажимаем F4, чтобы открыть меню настройки уровня освещенности. Путём настройки углов платформы располагаем объект строго горизонтально для увеличения интенсивности света на камере (показатель Intensity readout). Нажимаем “Set” чтобы закрыть окно.

9. Точная настройка фокуса. Нажимаем клавишу F5, чтобы повторно настроить уровень освещения. При необходимости настраиваем положение объекта по осям X и Y для расположения интересующей области в поле зрения объектива. Настраиваем фокус так, чтобы полосы имели максимальный контраст.

10. Нажимаем клавишу F1 для проведения измерения.

11. Настраивается профилометр как описано в пункте 1.

12. Фокусировка. Устанавливаем программные настройки (Measure controls - параметры измерения, Analyze controls - параметры анализа). Нажимаем на кнопку смены объектива до тех пор пока на ней не высветится маркировка установленного в системе объектива. Выбираем глубину сканирования (scan length control). Настройте профилометр для начала измерения как описано в пункте 1. Устанавливаем фильтр F1. Перемещаем объектив по оси Z на высоту от объекта, равную его фокусному расстоянию. Нажимаем клавишу F5 для автоматической установки уровня освещения.

13. Грубая настройка фокуса. Фокусируемся на детали и находим интерференцию. Если не удаётся найти фокус, обратите внимание на вспышку света в процессе перемещения по оси Z. Эта вспышка и является поверхностью образца, проскальзывающей мимо фокуса. Повторно нажимаем F5. При отсутствии интерференции, настройте угол наклона платформы.

14. Нажимаем F4, чтобы открыть меню настройки уровня освещенности. Путём настройки углов платформы располагаем объект строго горизонтально для увеличения интенсивности света на камере (показатель Intensity readout). Нажимаем “Set” чтобы закрыть окно.

15. Точная настройка фокуса. Нажимаем клавишу F5, чтобы повторно настроить уровень освещения. При необходимости настраиваем положение

объекта по осям X и Y для расположения интересующей области в поле зрения объектива. Настраиваем фокус так, чтобы полосы имели максимальный контраст.

16. Нажимаем клавишу F1 для проведения измерения.

Определение морфологических параметров.

После проведения измерений отображается окно с результатами, в котором отображаются различные трехмерные графики и карты топографии измеренной поверхности, а также основные числовые результаты (рисунок 6.6). К ним относятся: PV – высота (расстояние по оси Z) между самой низкой и самой высокой точками рельефа поверхности (рисунок 6.4), rms – среднеквадратическое отклонение всех точек от виртуальной плоскости, подогнанной к рельефу поверхности (рисунок 6.5), Ra – средняя шероховатость, или среднее отклонение всех точек от плоскости, подогнанной к рельефу поверхности, Size X и Size Y – размеры измеренного участка поверхности образца по осям X и Y. На карте топографии произвольным образом проводится линия, по которой строится профиль (рисунок 6.6). Помимо этого выводится оптическое изображение измеряемого участка поверхности, на котором возможно дополнительно нанести картину интерференционных полос (рисунок 6.6).



Рис. 6.4 - PV

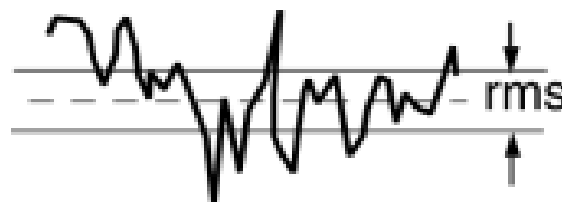


Рис. 6.5 - rms

Определение точности измерения высоты ступеньки осуществляется путем измерения топографии поверхности образца с сертифицированной высотой ступеньки.

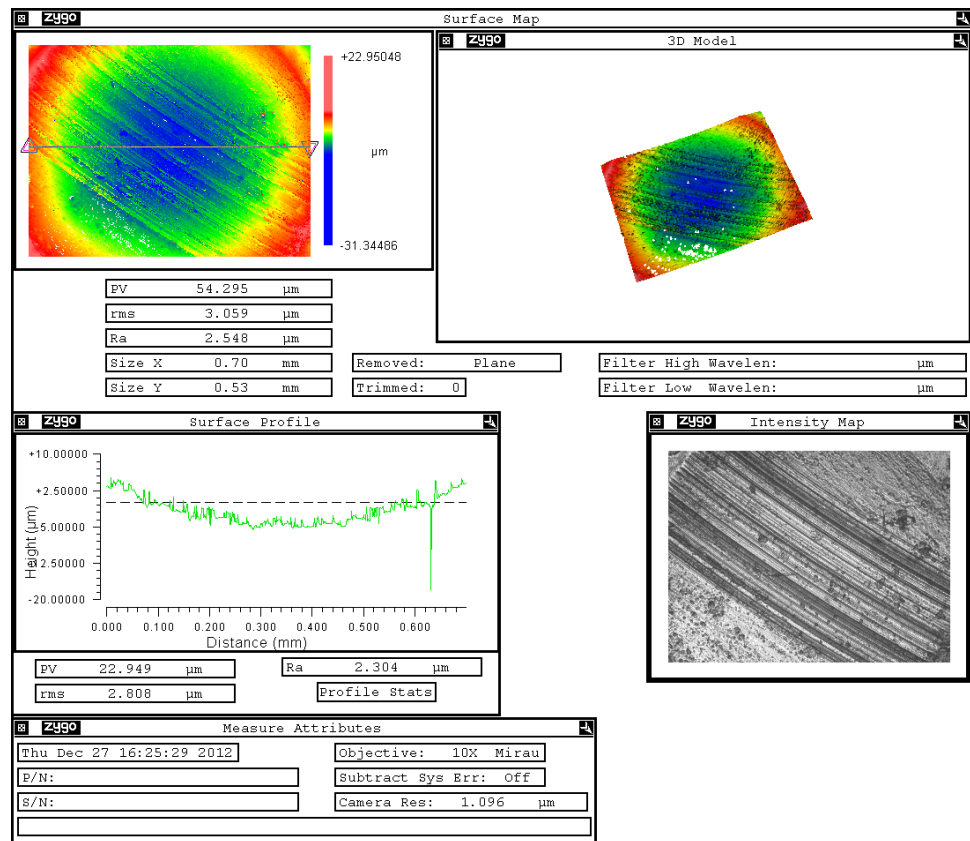


Рис. 6.6 - Окно приложения Micro.app

Измерение осуществляется в соответствии с процедурами и методическими рекомендациями, описанными в эксплуатационной документации. Измерения повторяются несколько раз со всеми возможными значениями параметра «Scan length» (глубина сканирования от 5 до 150 мкм). Каждое измерение должно состоять из пяти усреднений (параметр «Number of averages» в ПО). С целью оценки повторяемости результатов системы, измерения проводятся несколько раз один за другим. Перед этим устанавливаются настройки окна «Process» таким образом, чтобы после испытаний получить статистику по всем измерениям.

Курсовая работа

Изучение состояния поверхностей трения на субмикроровне, сформированном под влиянием различных нано присадок

Трибологические испытания различных композиционных наноматериалов проводятся на сконструированной в лаборатории машине трения торцевого типа «палец-плоский диск». Узел трения машины представляет собой подвижный держатель, на котором закрепляются три цилиндрических пальца диаметром 10 мм и длиной 30 мм, расположенные вертикально с осями под углом 120 градусов друг относительно друга, и стальной диск (контртело) диаметром 10,2 мм,

который фиксируется в специальной чашке. Эта чашка устанавливается на упорный подшипник качения, который обеспечивает свободное вращение нижней части узла трения. Нагрузка на вращающийся вал подается через маховик с рычагом посредством зубчато-реечного механизма. Вращение вала передается от электродвигателя системой ременных передач, с помощью которой возможно изменение частоты вращения вала. Используемый в машине трения электродвигатель представляет собой трехфазный асинхронный двигатель мощностью 1,5 кВт, имеющий частоту вращения 1400 об/мин при частоте тока 50 Гц. Испытательная установка способна моделировать работу упорного подшипника скольжения при различных нагрузках (от 0,3 до 10 МПа) и в широком диапазоне скоростей скольжения (от 0,1 м/с до 10 м/с). Такая конструкция машины трения позволяет контролировать состояние поверхности трибосопряжения, то есть наличие, кинетику формирования и стабильность пленки фрикционного переноса в любые временные интервалы, не нарушая эту поверхность.

С целью анализа влияния наномодифицированных присадок к композитам с различными наноразмерными добавками на микрорельеф поверхности трения проводится изучение состояния поверхности металлического контртела (дисков) после трения на торцевой машине трения. Морфология поверхности исследуется с помощью системы анализа поверхности (интерференционного микроскопа – оптического профилометра «NewView-600» фирмы ZYGO).

Система анализа поверхности оборудована объективом с 10-ти кратным увеличением. Площадь сканирования данного объектива составляет 0,371 мм². Для трансформации данных полученных на NewView 600 использовано программное обеспечение MetroPro 9. Данные преобразуются в графические схемы и цифровые результаты и отображаются на экране монитора.

Идентификация механизмов изнашивания проводится по наличию: царапин, следов схватывания/вырыва/оттеснения материала и т.д. При исследовании образцов с помощью системы анализа поверхности NewView-600 параметры выводились на монитор и сохранялись в виде файла данных и 3D изображения (рисунок 6.7). На 3D скане с помощью цветовой информации может быть оценена трехмерная картина изображения. После построения 3D скана возможно продолжение трибологических испытаний или могут быть проведены другие исследования без потери информации предыдущего этапа, к которым можно вернуться через 3D скан в любой момент исследований, даже при отсутствии оригинала (образца).

Каждый образец исследуется в 3-х точках и вычисляется среднее значение R_a . Исходный диск (до трения) получен с помощью шлифования и имеет среднюю шероховатость $R_{a\text{ ср}} = 0,402$ мкм (рисунок 6.8). Поверхность дисков

исследовалась после трения на торцевой машине в течение 2 часов, что соответствует режиму установившегося трения. Нагрузка составляла 2 МПа, скорость скольжения 0,5 м/с. Базовая линия выбиралась в направлении поперек дорожки трения. Значения параметра R_a в мкм для каждого диска заносились в таблицу 6.1. По результатам таблицы построена гистограмма средней шероховатости поверхности дорожки трения (R_a) исследованных дисков после трения с образцами на основе фенилона (рисунок 6.9)

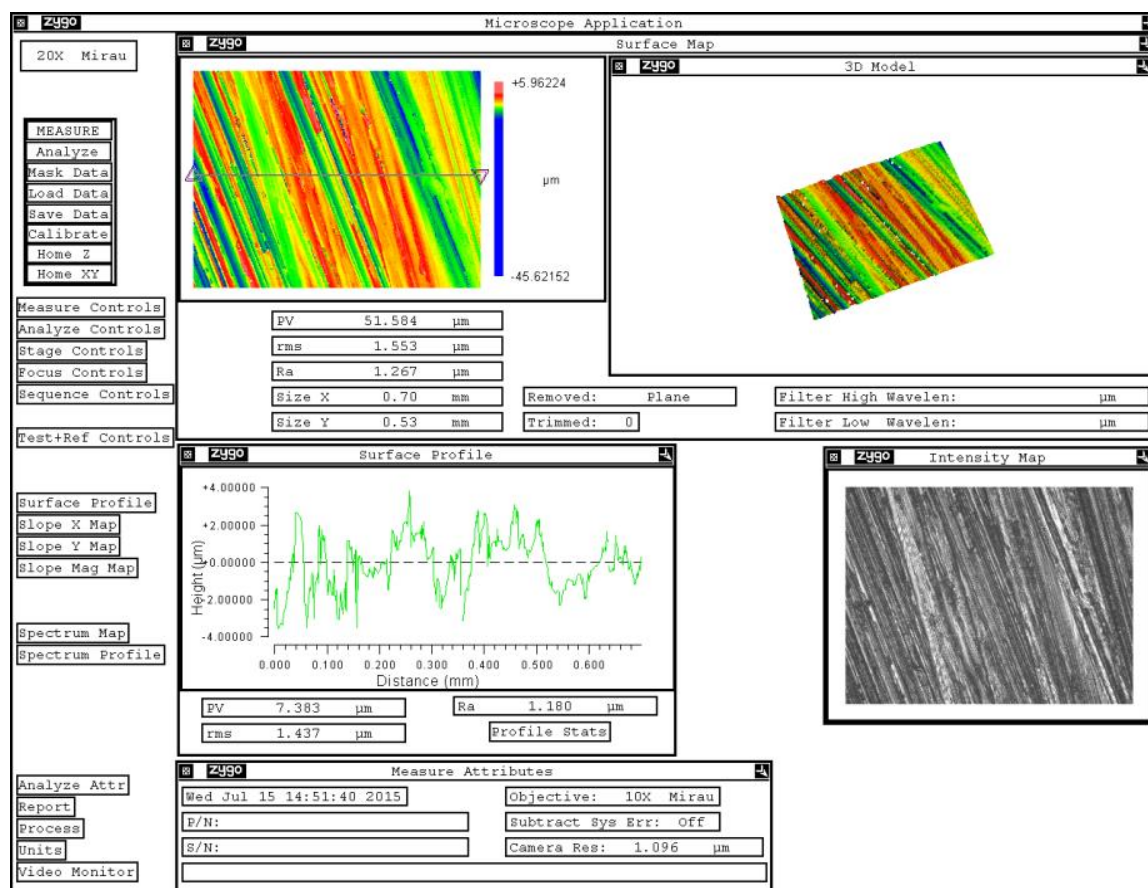


Рис. 6.7 – Представление результатов исследования поверхности контртела (диска) на экране монитора

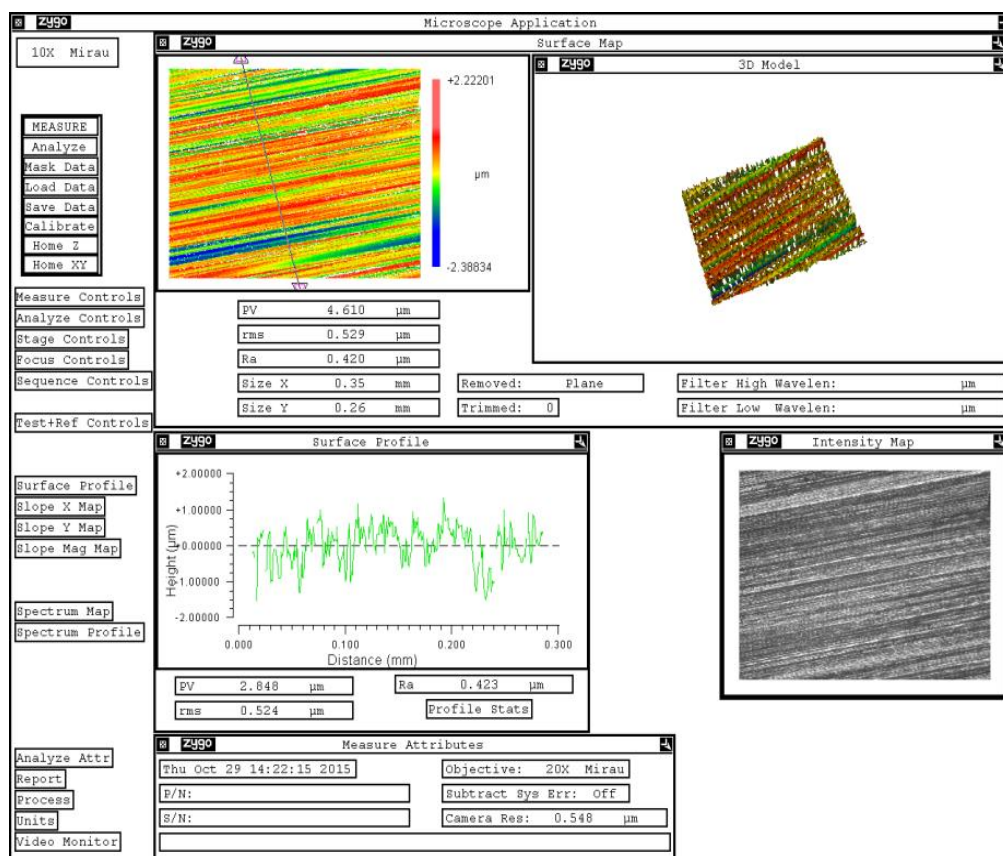


Рис.6.8 – Результаты исследования поверхности чистого диска

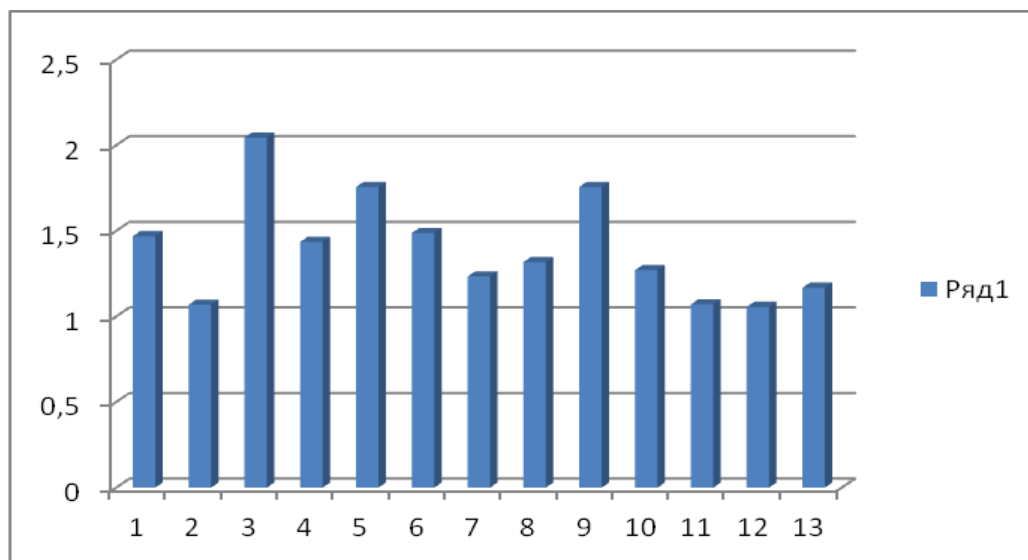


Рис.6.9 – Гистограмма средней шероховатости поверхности дорожки трения (R_a) исследованных дисков после трения с образцами на основе фенилона (таблица 6.1)

Из данных табл. 6.1 видно, что величина шероховатости поверхности коррелирует с величиной линейного износа, полученного при трении по схеме

«палец-диск». Наименьшее значение шероховатости для композитов на основе фенилона получено на диске Фенилон С2+ графит серебристый (15%) ($R_a=1,056$ мкм.), графелон ($R_a=1,069$ мкм) и Фенилон С2+ Ф4МБ(10%)+шпинель(3%)($R_a=1,123$ мкм).

Таблица 6.1 – Шероховатость поверхности контртела после трения на торцевой машине в течение 2 часов, нагрузка 2 Мпа, скорость скольжения 0,5 м/с

Испытанные образцы	Шероховатость R_a , мкм
1. Фенилон С2	1,469
2. Графелон	1,069
3. Фенилон С2 + ПТФЭ (5%)	1,757
4. Фенилон С2 + ПТФЭ (10%)	2,045
5. Фенилон С2+ ариимид-Т (10%)	1,168
6. Фенилон С2+ Al_2O_3 (3%)	1,488
7. Фенилон С2+ серпентин(3%)	1,318
8. Фенилон С2+ шпинель (3%)	1,234
9. Фенилон С2+ ПТФЭ (10%) + серпентин (3%)	1,757
10. Фенилон С2+ ПТФЭ (10%) + шпинель (3%)	1,123
11. Фенилон С2 +графит серебристый (5%)	1,071
12. Фенилон С2 + графит серебристый (15%)	1,056
13. Фенилон С2+ ариимид -Т(5%) + графит серебристый (10%)	1,168

Таблица 6.2 - Средний линейный износ полимерных образцов на торцевой машине трения при нагрузке 2 МПа, скорости скольжения 0,5 м/с и времени испытания 2 ч

Испытанные образцы	Средний лин. износ, мм
1. Фенилон С2	0,43
2. Графелон	0,19
3. Фенилон С2+5% Ф4МБ	0,243
4. Фенилон С2+10% Ф4МБ	0,32
5. Фенилон С2+ 10% Аримида-Т	0,37
6. Фенилон С2+3% оксида алюминия	0,32

7. Фенилон C2+3% серпентина	0,41
8. Фенилон C2+3% шпинели	0,31
9. Фенилон C2+10% Ф4МБ +3% серпентина	0,245
10. Фенилон C2+10% Ф4МБ +3% шпинели	0,22
11. Фенилон C2+5% серебристого графита	0,29
12. Фенилон C2+15% серебристого графита	0,21
13. Фенилон C2+10% серебристого графита+5% аримида-Т	0,15

Литература к главе 6

1. Бердинский В. Л., Каныгина О. Н., Четверикова А. Г. Физические методы исследования веществ ОГУ 2014 г. 141 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/185183>
2. Прудников В. В., Мамонова М. В., Прудникова И. А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы Физматлит 2011 г. 400 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207790>
3. Г.В. Козлов, А.К. Микитаев. Нанотехнологии. Наука и производство. 2011. № 4, 57 с.
4. Л.И. Тушинский и др. Методы исследования материалов. М.: мир. 2004, - 384 с.
5. Лабораторные работы по дисциплине «Новые композиционные материалы и нанотехнологии»: учебно-методическое пособие. / В.И. Колесников, Н.А. Мясникова, Д.С. Мантуров, А.В. Сидашов; Рост. гос. ун-т путей сообщения. – Ростов н/Д, 2013. – 29 с. : ил. – Библиогр. : 10 назв.
6. Наноструктурные покрытия /Под ред. А. Ковалейро, д. де Хоссона. М: Техносфера. 2011. 752 с.
7. . Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы/ Под ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 552 с.

Глава 7

РАСЧЕТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДГЕЗИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КОМПОНЕНТ НА ОСНОВЕ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КОМПОНЕНТ И ЕЕ ВКЛАДА В ЭНЕРГИЮ АДГЕЗИОННОГО СЦЕПЛЕНИЯ.

С момента широкого использования полимеров первоначально как конструкционных, а затем и как антифрикционных материалов, актуальной задачей является улучшение их физико-механических характеристик. Один из путей решения этой проблемы - модифицирование материала, то есть регулирование его межмолекулярной и надмолекулярной структуры (кристаллизация, сшивание, введение в молекулярную цепь атомов металлов, ароматических ядер, использование поперечных связей и т. д.). Не умаляя достижений в этом направлении, можно отметить высокую эффективность и перспективность значительного улучшения как конструкционных, так и антифрикционных характеристик пластмасс путём создания композиционных материалов на их основе.

В настоящее время полимерные антифрикционные материалы представляют собой композиты с широкой гаммой наполнителей. За последнее время почти четверть всех публикаций по трибологии посвящены изучению процесса трения и механизма изнашивания композиционных материалов на основе полимеров. На процесс трения и механизм изнашивания композиционных антифрикционных материалов на основе полимеров значительное влияние оказывает объёмное содержание наполнителя, размер, форма и удельная поверхность частиц наполнителя, природа полимера, тесно связанные между собой и одновременно протекающие механические, физические и химические процессы в зоне фрикционного контакта. Существенное, а иногда и определяющее, влияние оказывает также характер адгезионного взаимодействия на границе раздела между наполнителем и полимером.

Адгезиметрия в полимерном материаловедении играет существенную роль, поскольку на ее основе могут быть сформулированы общие подходы к выбору компонентов полимерных композитов, модификации поверхностей наполнителей и матриц, что в конечном итоге приводит к разработке материалов с максимальной реализацией свойств входящих в их состав ингредиентов. Таким образом, одним из основных условий получения высоких физико-механических и трибологических свойств композита является создание прочной адгезионной связи между поверхностями наполнителя и связующего, которая обеспечивает

их совместную работу при нагружениях. Если такой связи не будет, композит при механических воздействиях легко теряет сплошность и разрушается.

Проведение расчета адгезионного сцепления на границе раздела компонент основано на определении величины их физического и химического взаимодействий. Известно, что адгезионное взаимодействие на границе раздела компонент является результатом совместного действия молекулярных (ван-дер-Ваальсовых), химических и водородных связей. По величине энергия молекулярного взаимодействия значительно меньше энергии химсвязи (приблизительно в 100 раз) и на порядок меньше энергии водородной связи. Однако, для возникновения химических связей между компонентами, как правило, необходимо создание специальных условий: модификация поверхности компонент, аппретирование. Водородная связь реализуется только при наличии в молекулах контактирующих материалов полярных групп, одна из которых содержит атом водорода. Молекулярное же взаимодействие универсально, то есть оно существует при контакте любых материалов и для конденсированных сред может достигать значительных величин.

Следовательно, для определения силы адгезионной связи на границе раздела в полимерном композите необходимо оценить каждую из указанных составляющих и получить количественные соотношения между параметрами контактирующих компонент и величиной их адгезионного сцепления. Следует также заметить, что молекулярное взаимодействие, являясь дальнодействующим, во многом определяет возможность контакта для возникновения водородных и химических связей.

В настоящее время в ряде работ доказано, что и при фрикционном контакте сила трения, величина и характер износа в значительной степени определяются молекулярным взаимодействием сопряженных тел. Сила трения между двумя несмазывающимися поверхностями - это, в первую очередь, сила, необходимая для разрушения возникающих адгезионных связей на фактических площадях контакта. Возникновение износа объясняется тем, что силы молекулярного притяжения между трущимися телами могут превышать силы когезии, то есть силы сцепления между молекулами одного из контактирующих тел. Молекулярная теория трения получила развитие в ряде работ [1-3]. Используя упрощенные приближенные формулы ван-дер-Ваальсова взаимодействия [10], авторы в частности показали, что создание на рабочих поверхностях фрикционно-контактирующих полимерных композитов тонких слоев с менее "богатым" спектром флуктуационного электромагнитного поля должно приводить к снижению адгезионного взаимодействия материалов и улучшению фрикционных характеристик узла трения. Однако, приближения, сделанные в этих работах, достаточно грубые, особенно при расчете функции

диэлектрической проницаемости на мнимой оси частот, они не всегда применимы к полимерным материалам, поэтому можно говорить лишь о корреляции полученных в [4-7] результатов с экспериментом.

Для расчета адгезионного сцепления на границе раздела компонент была разработана оригинальная методика и пакет программ, основанная на изучении спектров оптического поглощения (отражения) в широком спектральном диапазоне с последующими расчетами комплексного показателя преломления, функции диэлектрической проницаемости и силы ван-дер-ваальсового взаимодействия контактирующих материалов, а также энергии их химического взаимодействия на основе квантово-механических методов.

7.1 Разработка методики расчета сил взаимодействия между компонентами.

Расчет физического взаимодействия проводится, исходя из общей теории ван-дер-Ваальсовых сил, где сила взаимодействия между двумя конденсированными двумя телами определяется их функциями диэлектрической проницаемости на мнимой оси частот : [9]

$$F(l) = \frac{T}{\pi c^3} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_3^{3/2} \xi_n^3 \int_1^{\infty} p^2 dp \left[\left(\Psi \frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)} - 1 \right)^{-1} + \left(\Psi \frac{(s_1 + p \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3})(s_2 + p \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3})}{(s_1 - p \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3})(s_2 - p \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3})} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (1)$$

$$\text{где } s_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3} - 1 + p^2}; \quad s_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} - 1 + p^2}; \quad \xi_n = \frac{2\pi n T}{h}; \quad \Psi = \exp\left(\frac{2p\xi_n l}{c} \sqrt{\varepsilon_3}\right); \quad T -$$

температура; l - толщина прослойки; c - скорость света; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ - диэлектрические проницаемости первого, второго тела и третьей среды на мнимой оси частот $i\xi_n$, которые связаны с мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ соотношением Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)\omega}{\omega^2 + \xi^2} d\omega,$$

где $\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\chi(\omega)$, а $n(\omega)$ и $\chi(\omega)$ - оптические показатели преломления и поглощения соответственно, которые являются действительной и мнимой частью комплексного показателя преломления:

$$\hat{n}(\omega_o) = n(\omega_o) + ix(\omega_o).$$

Функцию $\varepsilon(i\xi)$ можно представить в виде разложения в ряд по полосам поглощения более удобном для машинного расчета:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \sum_{j=1}^M \frac{f_j^2 + \xi h_j}{(\omega_j^2 + \xi^2) + \xi \gamma_j}, \quad (2)$$

где величины ω_j , f_j^2 , h_j и γ_j - спектроскопические параметры, имеют следующий физический смысл: ω_j - частота спектральной линии; f_j^2 - сила осциллятора; γ_j - параметр, характеризующий затухание; h_j - связано с отклонением формы полосы от Лоренцевской; М- полное число полос в спектре поглощения.

Таким образом, функция $\varepsilon(i\xi)$ связана только со спектром поглощения (оптическими постоянными) исследуемых материалов, который отражает их химический состав, структурные особенности, молекулярное строение, ориентацию молекул и так далее. Следовательно, исследования спектров поглощения (отражения) в широком спектральном диапазоне и определение оптических постоянных позволяют рассчитать силу взаимодействия между любыми контактирующими материалами. Более того, направленное изменение спектра поглощения, как правило путем модифицирования поверхностного слоя материалов, позволяет увеличивать или уменьшать силу взаимодействия между телами в зависимости от поставленной задачи.

То есть задача расчета силы адгезионного сцепления на поверхности раздела сводится к определению в широком спектральном диапазоне оптических постоянных исследуемых контактирующих материалов.

7.2 Спектроскопические исследования компонент полимерного композита и расчет спектроскопических параметров исследуемых материалов.

Исследования спектров поглощения, отражения, нарушенного полного внутреннего отражения проводятся в инфракрасной области (3-25 мкм) на спектрофотометре Nicolet-380 с приставкой МНПВО, в видимой, ультрафиолетовой и области вакуумного ультрафиолета (50-600 нм) на одинарном вакуумном монохроматоре ТМС-0.5.

Для количественной оценки адгезионного сцепления разработан пакет программ, позволяющих предварительно определять аналитический вид спектра показателя преломления и диэлектрической проницаемости, исходя из параметров полос поглощения и затем рассчитывать силы молекулярного (ван-дер-Ваальсового) взаимодействия между телами.

В настоящее время исследования спектров отражения и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) широко применяются для изучения структуры и свойств поверхностного слоя твердых и жидких материалов. Исследование ИК спектров полимерных материалов классическим способом - получением спектров путем пропускания светового пучка через образец - часто не может быть проведено по ряду причин. Во-первых, для большого класса полимеров трудности возникают при изготовлении тонких (5-20 мкм) пленок, которые должны быть однородными по толщине. А для количественного анализа необходимо, кроме того, очень точно измерить эту толщину. Во-вторых, полимеры, высоконаполненные различными окислами, графитом, порошками металлов, практически не пропускают излучения даже в очень тонких слоях. В этих случаях изучение оптических спектров можно проводить методами отражения и НПВО, которые позволяют исследовать тонкий поверхностный слой образца. Метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения является одним из вариантов метода нарушенного полного внутреннего отражения. Пучок света, попадая на призму МНПВО претерпевает от боковых поверхностей призмы ряд отражений. Число отражений N зависит от длины L_0 , толщины d призмы и угла падения светового луча на образец Θ : $N = L_0 \operatorname{ctg} \Theta / d$. Соотношение длины и толщины призмы должно быть таким, чтобы количество отражений получалось целым нечетным числом.

Методики спектроскопических исследований поверхностей полимеров и наполнителей, методы расчетов комплексного показателя преломления, функции диэлектрической проницаемости сводятся к следующим операциям:

1) Во всем диапазоне волновых чисел производится запись спектра отражения или МНПВО для двух поляризаций светового луча (s-перпендикулярной и p-параллельной) и во всех точках этого диапазона определяется энергетический коэффициент отражения $R_s(\omega)$:

$R(\omega) = [R^*(\omega) / R_\phi(\omega)]^{1/N}$, где $R^*(\omega)$ - экспериментально полученный спектр отражения исследуемого материала, $R_\phi(\omega)$ - фоновая линия при записи спектра без образца, N - число отражений

$$2) \text{ По формуле } \varphi(\omega_o) = -\frac{\omega_o}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega_o^2} d\omega \quad (3)$$

рассчитывается сдвиг фазы при отражении и по

$$\hat{n} = \sqrt{1 + \frac{4r_s}{(1 + 4r_s)^2} \cos^2 \Theta}, \quad \text{где } r_s = \sqrt{R_s} \exp(i\varphi), \quad (4)$$

в каждой точке определяется комплексный показатель преломления $\hat{n}(\omega_o) = n(\omega_o) + ix(\omega_o)$ (или оптические постоянные $n(\omega_o)$ - показатель преломления и $x(\omega_o)$ -показатель поглощения). Формулы (4) являются обращением формул Френеля для амплитудных коэффициентов отражения:

$$r_p = \frac{n^2 \cos \Theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \Theta}}{n^2 \cos \Theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \Theta}} \quad (5)$$

$$r_s = -\frac{\cos \Theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \Theta}}{\cos \Theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \Theta}}$$

В ультрафиолетовой и видимой частях спектра исследуемые материалы, как правило, обладают сильным поглощением, поэтому нет необходимости многократно усиливать сигнал. В этих областях 100-600 нм исследования спектров МНПВО (высокопреломляющий элемент из лейкосапфира) и отражения проводились на одинарном вакуумном монохроматоре по той же методике.

Таким образом, могут быть определены оптические постоянные в исследуемом частотном диапазоне.

3) Далее, используя разложение (2) можно рассчитать функции диэлектрической проницаемости в данном частотном интервале. Но функция $\varepsilon(i\xi)$ - ненаблюдаемая, поэтому спектроскопические параметры определяются из аналогичного разложения комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^M \frac{f_j^2 - i\omega h_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega \gamma_j}, \quad (6)$$

Для этого строится функционал:

$$S = \sum_{k=1}^K \left| 1 + \sum_{j=1}^M \frac{f_j^2 - i\omega_k h_j}{(\omega_j^2 - \omega_k^2) - i\omega_k \gamma_j} - \hat{\varepsilon}_k \right|^2, \quad (7)$$

здесь $\hat{\varepsilon}_k$ - известные в K точках спектра значения комплексной диэлектрической проницаемости. Минимизируем этот функционал по всем неизвестным параметрам ($4M$ параметров).

Если параметры ω_j , f_j^2 , h_j и γ_j удалось определить для всех полос в спектре поглощения, то значение комплексной диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}(\omega)$ в любой точке ω сразу определяется по (6). Таким образом, построена функция $\hat{\varepsilon}(\omega)$ в виде разложения в ряд по полосам поглощения, которая хорошо описывает поведение комплексной диэлектрической проницаемости в широком

частотном интервале. Продолжая (6) на мнимую ось ($\omega \rightarrow i\xi$), получаем разложение (2), то есть искомую функцию комплексной диэлектрической проницаемости на мнимой оси частот $\varepsilon(i\xi)$.

7.3. Оценка энергии химической связи между компонентами.

Для оценки хемосорбции на поверхности стекла был использован расширенный метод Хюкеля [13], позволяющий оценивать энергию валентных электронов выбранного кластера, то есть небольшого фрагмента поверхности и объема твердого тела, окружающего центр адсорбции и передающего его основные свойства.

Энергия связи определялась как разность:

$$E_a = (E_1 + E_2) - E_{12},$$

где E_1 , E_2 - энергии исходных кластеров; E_{12} - энергия предполагаемого комплекса.

В расширенном методе Хюкеля энергия валентных электронов рассчитывается как сумма $E = \sum_i k_i E_i$, где $k_i = 1, 2$ - число электронов в i -ом состоянии;

E_i - энергия i -го состояния, то есть собственное значение уравнения Шредингера, взятого в виде:

$$S(H_{ij} - E_i S_{ij})C_{ij} = 0,$$

здесь C_{ij} - коэффициенты разложения молекулярной волновой функции $\psi_j = \sum_i C_{ij} \phi_i$ по одноэлектронным волновым функциям атомов;

S_{ij} - интегралы перекрывания;

H_{ij} - эффективный гамильтониан, где в качестве диагональных элементов берутся соответствующие потенциалы ионизации атомов, а недиагональные элементы выбираются как некоторые средние значения между соответствующими диагональными элементами.

Практическое занятие

Определение адгезионного сцепления между компонентами композита. Сравнение с физико-механическими и трибологическими характеристиками

Расчет силы ван-дер-Ваальсового взаимодействия наполнитель — связующее

Ранее отмечалось, что при заданных функциях $\varepsilon(i\xi)$ расчет силы ван-дер-Ваальсового взаимодействия можно производить по формуле (1)

Проведены исследования оптических спектров и расчет спектроскопических параметров компонент композиционного материала (матрицы - на основе эпоксидных смол ЭД-20, ЭХД и УП-640; наполнитель – бесщелочное стекло (SiO_2)) В таблицах 7.1-4 сведены спектроскопические параметры указанных материалов.

Таблица 7.1 - Спектроскопические параметры функции $\varepsilon(i\xi)$ ЭД-20.

$\square_j,$ см^{-1}	$f_j^2, (\text{см}^{-1})^2$	$y_j, \text{см}^{-1}$	$h_j, \text{см}^{-1}$
0	0	7,117	7,074
504	272	57,05	-12,68
568	28698	109,96	-17,05
725	3042	58,59	-42,31
740	21011	40,49	24,25
805	8509	24,70	0,19
826	12850	23,14	6,67
920	3017	40,25	-6,59
955	11622	49,61	-9,76
985	4074	37,59	-3,35
1010	9683	32,30	-9,17
1026	25029	37,58	17,49
1096	28381	66,77	7,03
1178	9916	20,08	4,83
1246	54401	47,21	-18,32
1298	25013	50,50	3,06
1362	26646	65,56	4,99
1456	30543	96,89	4,07
1504	21679	22,56	-0,86
1600	38841	77,46	7,18
3110	448499	3379,78	302,9
36000	$1,53 \cdot 10^9$	2,20	-269,66

Таблица 7.2 - Спектроскопические параметры функции $\varepsilon(i\xi)$ ЭХД.

$\square_j,$ см^{-1}	$f_j^2,$ $(\text{см}^{-1})^2$	$y_j, \text{см}^{-1}$	$h_j, \text{см}^{-1}$
0	0	588,21	-62,632
568	22 435	82,78	-6,342
677	15 767	95,70	14,476

950	5295	91,43	0,591
1174	1298	35,96	-0,989
1202	852	16,81	-0,621
1260	15 412	107,59	-6,362
1364	65 631	221,86	9,831
1538	22 366	18,43	4,653
1640	31 721	27,85	5,527
2845	18 967	73,21	-0,132
2930	26 945	71,54	2,768
3300	62 287	95,35	2,098
48 000	3,02*10 ⁹	58,73	43,578

Таблица 7.4- Спектроскопические параметры функции $\varepsilon(i\xi)$ SiO₂

$\square_j$, см ⁻¹	f_j^2 , (см ⁻¹) ²	$\square_j$, см ⁻¹	h_j , см ⁻¹
0	0	18	2625,63
455	115	912,30	-33,82
805	709	334,42	-38,15
1000	2213	66,56	-72,22
1040	313	188,63	2230,78
3300	004	2027,90	-
50 000	880	7,869*10 ⁶	1,778*10 ⁶
	882		1,773*10 ⁶
	7,540*10 ⁶	1,211*10 ⁸	
	7,902*10 ⁸		

Проведенные расчеты позволяют определить по формуле (2) в виде разложения в ряд по полосам поглощения функции $\varepsilon(i\xi)$ исследуемых компонент и, подставив их в интеграл (1), рассчитать силу взаимодействия между этими компонентами. В таблице 7.5 приведены результаты расчета силы взаимодействия $F(\text{Н/м}^2)$ между стекловолокном и полимерными связующими (ЭД-20, ЭХД, УП-640). Разделяющей средой является вакуум ($\varepsilon_3=1$). Максимальная сила взаимодействия из рассмотренных материалов получена для композита на основе связующего ЭХД.

Таблица 7.5 - Сила ван-дер-Ваальсового взаимодействия $F(H/m^2)$ между стеклом и различными связующими полимерной матрицы.

	$L = 0,5 \text{ нм}$	$L = 1,0 \text{ нм}$
ЭД-20	$1.89 \cdot 10^7$	$2.25 \cdot 10^6$
ЭХД	$2.12 \cdot 10^7$	$2.58 \cdot 10^6$
УП-640	$1.47 \cdot 10^7$	$1.82 \cdot 10^6$

Расчет энергии химсвязи ЭД-20 – стекловолокну

Для выбора модели поверхности стекла нами были рассчитаны энергии связи гидроксидных групп в кластерах: $(OH)_4$; $(HO)_3SiOSi(OH)_3$; $HOSi(OSiO)_3(OH)_3$.

Расчет показал, что свойства поверхностных групп (энергия связи, заряды на атомах) почти не меняются, начиная с $(OH)_3SiOSi(OH)_3$. Дальнейшее увеличение числа атомов не имеет смысла. Этот кластер был выбран в качестве модели стекла.

Далее проводился расчет энергии связи этой модели стекла с различными моделями молекул эпоксидных связующих.

На рисунке 7.2 представлены результаты расчетов энергии связи с различными кластерами полимерной молекулы ЭД-20. Видно, что уже удлинение молекулы ЭД-20 на звено CH_3 (модель в) практически не изменяет величину энергии связи, следовательно, в качестве модели молекулы ЭД-20 можно выбрать кластер б).

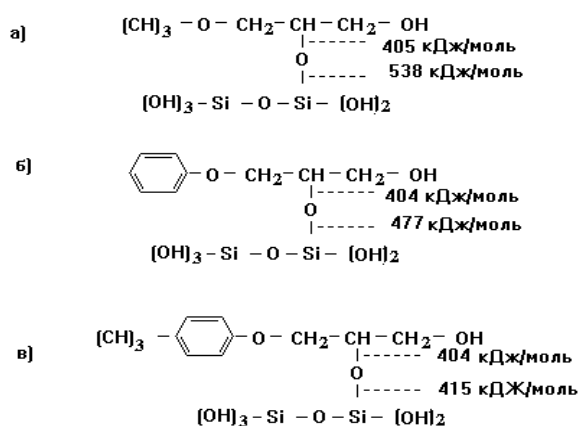


Рис.7.2 - Энергии химсвязи различных кластеров эпоксидной смолы ЭД-20 с кластером стекла.

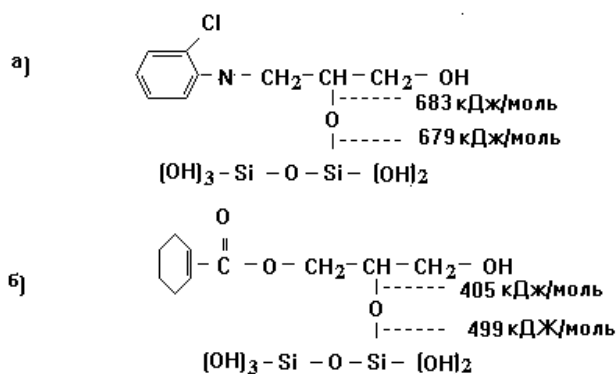


Рис.7.3 - Энергии химсвязи кластеров ЭХД (а) и УП-640 (б) с кластером стекла

Аналогичные расчеты были проведены и для остальных связующих, соответствующие фрагменты молекул ЭХД, УП-640 и энергии связи со стеклом приведены на рисунке 7.3. Все модели строились с реальными межатомными расстояниями и углами. Однако следует учитывать, что в силу ограничений расширенного метода Хюкеля, рассчитанные энергии связи не являются абсолютными числами, а только могут служить в качестве сравнительных оценок.

Как видно из расчетов химического взаимодействия между активными эпоксидными группами различных связующих с гидроксилами на поверхности стекловолокна, энергии такого взаимодействия приблизительно одинаковы для связующих ЭД-20 и УП-640 и несколько выше для ЭХД. Этот результат не является неожиданным, поскольку ближайшее окружение эпоксидных групп во всех полимерных молекулах сходно по строению. Следовательно, можно считать, что вклад возможно появляющихся мостиков химсвязи в общую силу сцепления между волокном и полимерной матрицей будет в основном зависеть от вероятности встречи активных групп связующего с адсорбционными центрами стекла с учетом микрошероховатостей поверхности, которая в свою очередь определяется силами молекулярного взаимодействия. Поэтому различия в адгезионной прочности в композиционных материалах на основе этих связующих должно быть обусловлено разницей их ван-дер-Ваальсова взаимодействия со стекловолокном.

Распределение компонент связующего на границе раздела компонент полимерного композита.

Эпоксидная матрица состоит из нескольких компонент, как минимум двух: связующее и отвердитель. Поэтому для определения адгезионного сцепления на

межфазной границе необходимо рассчитывать силы взаимодействия каждой компоненты связующего с наполнителем. Компоненты полимерной матрицы в процессе отверждения, особенно если отверждение протекает при высокой температуре, обладают достаточной подвижностью и, если силы их ван-дер-Ваальсового взаимодействия с поверхностью наполнителя значительно различаются, за время отверждения возможно произойдет перераспределение компонент связующего вблизи границы раздела с минеральным наполнителем. Граничный слой будет обогащен компонентой, сила молекулярного взаимодействия которой с материалом наполнителя наибольшая. Слой эпоксидного связующего, находящийся в непосредственной близости к минеральному наполнителю, может по своей структуре и свойствам значительно отличаться от объема связующего. Характеристики именно этого переходного слоя будут определять прочность адгезионной связи матрица - наполнитель, а следовательно, и физико-механические свойства композита. Данное предположение было исследовано на примере трех полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с различными отвердителями (п-АБА - пара-аминобензиланилин, УП-583Д - диэтилтриаминаметилфенол, МФДА - метафенилендиамин). Наполнителем во всех композициях являлось стекловолокно из бесщелочного стекла.

Расчет сил молекулярного взаимодействия компонент композита проводился по основной формуле теории ван-дер-Ваальсового взаимодействия (1). Результаты расчета адгезионного сцепления между компонентами $F(\text{Н/м}^2)$ сведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 - Сила Ван-дер-Ваальсова взаимодействия $F(\text{Н/м}^2)$ между стеклом и различными компонентами полимерной матрицы

Компонента	F
ЭД-20	$1.89 \cdot 10^7$
п-АБА	$2.02 \cdot 10^7$
УП-583Д	$8.25 \cdot 10^7$
МФДА	$1.53 \cdot 10^8$

Наиболее однородной и стабильной будет граница раздела, если отвердитель и полимерная матрица имеют близкие по значению силы взаимодействия с наполнителем (в этом случае не будет происходить перераспределения компонент на границе раздела). Это условие выполняется

для отвердителя п-АБА. Трибологические характеристики такого композита должны быть наилучшими.

Физико-механические и трибологические характеристики композитов с различными связующими [10].

Максимальная сила молекулярного взаимодействия $2.12 \cdot 10^7$ Н/м² при $l=0,5$ нм была получена для связующего ЭХД, энергия его химического взаимодействия также несколько выше. Следовательно, можно ожидать, что прочность адгезионной связи этого полимера со стекловолокном наибольшая и его физико-механические (сдвиговая прочность - $\sigma_{сд}$) и трибологические (удельный износ - J) характеристики будут выше, чем у композиционных материалов с другими связующими, то есть что износостойкость и прочность на сдвиг композиционного материала на основе ЭХД должна превышать эти же характеристики композитов с другими связующими. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Результаты испытаний на удельный износ (J) и сдвиговую прочность ($\tau_{сд}$) исследованных композиционных материалов сведены в таблице 7.7. При измерении удельного износа скорость скольжения составляла $v=0,1$ м/с и давление $P=2$ МПа. Лучшие показатели, как и предполагалось, получены для связующего ЭХД, худшие для УП-640.

Таблица 7.7 - Сдвиговая прочность $\tau_{сд}$ (МПа) и удельный износ J (мг/км) эпоксидного композита с различными связующими.

Связующее	$\tau_{сд}$	J
ЭД-20	58-60	18,7
ЭХД	64-66	17,2
УП-640	42-45	25,4

Известно [11], что физико-механические и трибологические характеристики композита сложным образом зависят от упруго-прочностных и геометрических параметров компонент, составляющих композит, таких как модуль упругости наполнителя и связующего, диаметр волокна и толщина прослойки связующего, а также от адгезионной прочности на границе раздела наполнитель-связующее. Все эти параметры определяют механическую прочность и долговечность композита при различных видах нагрузки. Однако, степень их влияния на результирующие характеристики можно свести к минимуму, при рассмотрении композитов с одним и тем же наполнителем и различными, но подобными полимерными матрицами. Тогда изменение

характеристик композита будет в основном определяться изменением адгезионной прочности на границе раздела.

Литература к главе 7:

1. Прудников В. В., Мамонова М. В., Прудникова И. А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы Физматлит 2011 г. 400 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207790>

2. Бердинский В. Л., Каныгина О. Н., Четверикова А. Г. Физические методы исследования веществ ОГУ 2014 г. 141 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/185183>

3. Колесников В.И., Задорожный А.И., Ковальчук В.Е. Асимптотический расчет периодического температурного поля, возникающего в трибосистемах. // Вестник машиностроения, 1986, №12, с.

2 Колесников В.И., Ковальчук В.Е. Диффузионные процессы при трении металлополимерных систем. // Применение новых материалов в сельхозмашиностроении. Тр. Межвуз. Сб. (РИСХМ), Ростов н/Д, 1985, с. 38-42.

3. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л. Введение в теорию трения полимеров. Рига: Зинатне, 1978. 224 с.

4. Кутьков А.А., Виноградов Г.В. Граничные смазочные слои на поверхности пластмасс // Пластмассы. 1967. № 1. с. 67-74.

5. Колесников В.И., Тетерин А.И. Исследование влияния температурного поля на твердость материала методом планирования эксперимента // Тр./РИИЖТ. Ростов н/Д. 1974. Вып. 105. С. 118-123

6. Hollander A.E., Lancaster J.K. An Application of Topographical Analysis to the Wear of Polymers // Wear. 1973. Vol. 25. p. 155-170

7. Евдокимов Ю.А., Колесников В.И. и др. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа. М.: Наука, 1980. 228 с.

8. Чихос Х. Системный анализ в трибонике. М.: Мир, 1982. 352 с.

9. Дзялошинский И. Е., Лифшиц У. Н., Питаевский Л. П. // Успехи физ. наук. 1963. Т. 73. N. 3. С. 381.

10. Куксенова Л.И. Методы исследования поверхностных слоев при трении [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева, С.А. Герасимов. — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2010. — 76 с. — 978-5-7038-3330-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/31074.html>

11. Колесников В.И., Мясникова Н.А., Волков А.В. Влияние адгезионного взаимодействия на границе раздела композит на физико-механические характеристики композита. // МНТЖ Трение и износ. 1995. Т.16, №2. С.309-314.

Глава 8

МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.

Направленное изменение спектра поглощения, как правило, путем модифицирования поверхностного слоя материалов, позволяет увеличивать или уменьшать силу взаимодействия между телами в зависимости от поставленной задачи.

Таким образом, сила адгезионного сцепления на поверхности раздела компонент в полимерном композите определяется силами физического (ван-дер-Ваальсового) и химического взаимодействий, если созданы условия для возникновения последнего. Следовательно, для направленного регулирования силы сцепления между компонентами необходимо научиться изменять каждую из составляющих силы взаимодействия. Таким образом, первая возможность регулирования силы адгезионного сцепления на границе раздела компонент - изменение спектров поглощения контактирующих материалов путем модифицирования их поверхностных слоев.

Вторая возможность усиления силы сцепления - это увеличение вероятности возникновения мостиков химических связей между компонентами. Близкодействующая химическая связь проявляется при непосредственном контакте молекул на расстояниях порядка атомных, если существует минимум энергии взаимодействия. В полимерных смесях химическая адсорбция маловероятна, а в композитах с минеральными наполнителями может возникать и длительно сохраняться только при применении специальной обработки поверхности наполнителя— аппретировании.

Каждый из этих способов модифицирования поверхности компонент внесет свой вклад в усиление адгезии на границе раздела. Необходимо провести количественную оценку этих вкладов в силу взаимодействия.

Радиационное модифицирование поверхности компонент.

Поскольку силы ван-дер-Ваальсового взаимодействия контактирующих тел определяются в основном спектром поглощения (спектроскопическими параметрами) поверхностных слоев, то их адгезию можно менять, модифицируя поверхность материалов и при этом оставляя практически неизменными объемные свойства.

Модифицирование поверхностного слоя может быть достигнуто, например при облучении УФ светом или γ -излучением. Происходящие при этом процессы деструкции, то есть разрывы полимерной цепи с последующим ее окислением ($C=O$) или образованием двойных связей ($C=C$), приводят к

появлению в спектре поглощения интенсивных полос валентных и деформационных колебаний этих связей. Разрывы связей под действием облучения могут привести к сшивке соседних полимерных цепей [1-3] (радиационной сшивке), вследствие чего в спектре также появятся новые полосы поглощения.

Результатом такой модификации должно быть, с одной стороны, значительное "усиление" спектра поглощения, что приведет к усилению ван-дер-Ваальсового взаимодействия, с другой стороны, наличие кислородосодержащих групп типа $-C=O$, $-OH$ в поверхностном слое увеличит вероятность других видов взаимодействия: химического, водородных связей. И тот и другой процессы дадут вклад в увеличение адгезии. Из работы] следует, что введение в поверхностный слой ПЭ групп $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ (путем химической модификации) значительно увеличило его адгезию к эпоксидной смоле. Так сопротивление отрыву возросло с 1,4 мПа для необработанного ПЭНП до 4,9 мПа (при введении $-OH$), до 11,3 мПа (при введении $COOH$) и до 15,7 мПа (при введении $C=O$). То есть введение в поверхностный слой ПЭ карбоксильных и кетонных групп является более эффективным для увеличения адгезии, чем введение гидроксидных групп. Отмечается также, что увеличение степени ненасыщенности в поверхностном слое ПЭ тоже приводит к увеличению адгезионного взаимодействия.

Если облучение проводить, поместив полимерный образец в газообразную или жидкую среду [1], то при создании определенных условий возможна химическая прививка мономерных звеньев среды на поверхность полимера, что может значительно изменить спектр поглощения его поверхностного слоя.

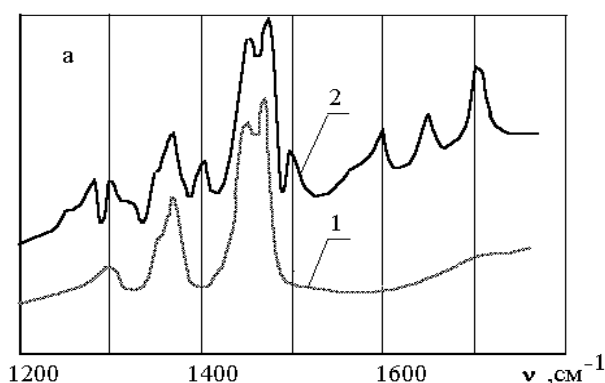


Рис. 8.1- Спектр МНПВО исходного -1 и модифицированного-2 ПЭ.

Так например, в спектре МНПВО облученной поверхности пленки полиэтилена наблюдается около 20 новых полос поглощения, отсутствующих в спектре ПЭ (рис.8.1). Спектр контрольного образца идентичен спектру ПЭ.

Серии полос на краю полос поглощения ПЭ могут быть приписаны поглощению СН групп, непосредственно связанных с привитыми группами CF. Кроме того, полосы в области $1100\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ и 635 см^{-1} можно отнести к колебаниям самих присоединенных групп.

Расчет силы ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ПЭ и ПЭ с модифицированной поверхностью (ПЭмп) показывает, что ее значение увеличилось в 2,5 раза (от $5,1 \cdot 10^6$ для ПЭ-ПЭ до $1,3 \cdot 10^7\text{ Н/м}^2$ для ПЭ-ПЭмп) при $l=0,4\text{ нм}$.

При радиационном модифицировании поверхности ПТФЭ волокон в спектре МНПВО также появляется около 12 новых полос поглощения, что увеличивает силу взаимодействия между ЭД-20 и политетрафторэтиленовым волокном в 1,5 - 1,7 раза.

Модифицирование поверхности минеральных наполнителей силанолами – аппретирование.

Для модифицирования поверхности минеральных наполнителей пользуются другим видом модифицирования поверхности - аппретированием, то есть обработкой поверхности стекловолокна силанольными (содержащими группу $(\text{OH})_3\text{-Si-C-...}$) водными растворами, в результате чего, возможно, возникает химическая связь между аппретом и наполнителем. Причем аппрет подбирается таким образом, чтобы его молекула содержала также группы, способные к химическому взаимодействию с полимерным связующим. В результате получается как бы слоистая система с прочно связанными слоями. Хотя по мнению ряда авторов роль аппретирования сводится не столько к образованию химических связей на границе раздела, сколько к значительному улучшению смачивания, что приводит к большей полноте молекулярного контакта и улучшает физическое взаимодействие - основной фактор адгезии.

Сила сцепления на поверхности раздела в полимерном композите может быть значительно увеличена, если между наполнителем и полимерной матрицей возможно возникновение химической или водородной связи. Так как граница раздела в композите не является однородной из-за микрошероховатости поверхности наполнителя, мостики химсвязи могут возникать не по всей поверхности раздела, а лишь в каких-то ее точках. Тем не менее это значительно увеличит адгезионное сцепление компонент, т. к. энергия химсвязи в ~ 100 раз больше энергии ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

Расчеты физического (ван-дер-Ваальсового) и химического взаимодействия между полимерным связующим ЭД-20 и наполнителем - стекловолокном (SiO_2), а также между стекловолокном и силановыми аппретами

АГМ-9 $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, А-174 $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, ГВС-9 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ сведены в таблицу 8.1.

Таблица 8.1 - Силы $F_{\text{vdw}}(\text{кН/м}^2)$ аппрет- SiO_2 и ЭД-20-аппрет- SiO_2 (при $l=10\text{нм}$); энергия $E_1(\text{Дж/моль})$ химсвязи аппрет- SiO_2

	А-174	АГМ-9	ГВС-9
$F_{\text{vdv}}(\text{app-SiO}_2)$	307.58	275.99	431.0
$F_{\text{vdv}}(\text{ЭД-20-app})$	4.81	4.83	4.74
$E(\text{app-SiO}_2)$	373	353	385

Сравнение ГВС-9, А-174, АГМ-9 показывает более прочную химическую связь с моделью стекла для ГВС-9. Кроме того, сравнение результатов расчета сил ван-дер-Ваальсового взаимодействия между различными аппретами со стеклянным наполнителем показывает значительно большую силу для А-174 и особенно для ГВС-9. Поэтому, учитывая сказанное выше, можно предположить образование локально подвижной (за счет дальнодействующих молекулярных сил) силоксановой сетки на поверхности стекла, имеющей с ним прочные химические сшивки для аппрета А-174 и в особенности для ГВС-9. Таким образом, из рассмотренного ряда аппретов ГВС-9 имеет наибольшую энергию химсвязи со стеклом и сила его ван-дер-Ваальсового взаимодействия с наполнителем также максимальная.

Практическое занятие

Трибологические испытания композитов с различными аппретами.

Для оценки трибологических характеристик композиционных материалов проведены сравнительные трибологические испытания на машине трения типа Амслер ИИ 5018 по схеме «вал-частичный вкладыш» без подвода внешней смазки (частичный вкладыш изготовлен из композиционного материала).

На рисунке 8.2 приведена схема установки образцов при испытаниях по схеме «вал-частичный вкладыш». На рисунке 8.3 приведены размеры частичного вкладыша и роликов из стали, размеры контролируются с помощью поверенного штангенциркуля №1589830 (погрешность измерения $\pm 0,05$ мм). Исходная твердость ролика из стали составляет 350 НВ. Твердости роликов контролировались поверенным микротвердомером AFFRI DM8-B №MM5053X (погрешность измерения $\pm 10\text{НВ}$).

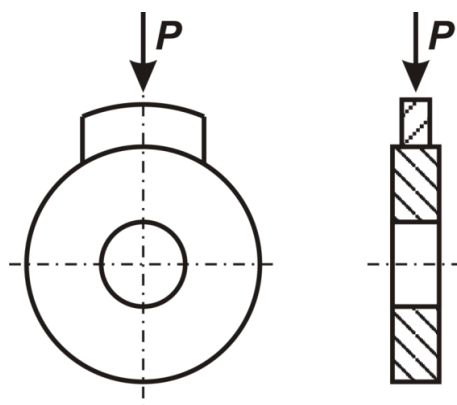


Рис. 8.2 – Схема установки образцов при испытаниях по схеме «вал-частичный вкладыш»

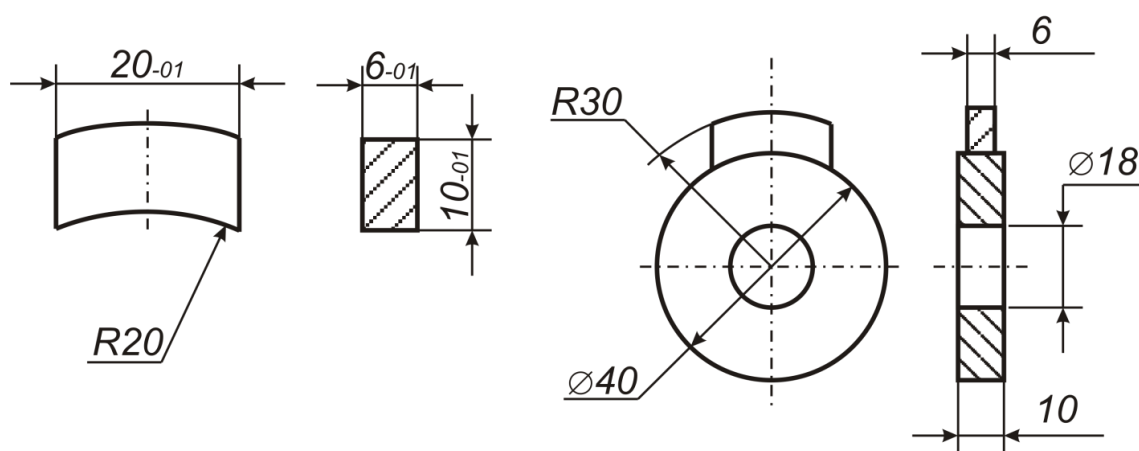


Рис. 8.3 – Размеры частичного вкладыша и роликов из стали

Параметры шероховатости испытываемых роликов определялись с помощью оптического профилометра Zygo NewView 600. Ролик и частичный вкладыш устанавливаются на испытательную установку. Ролик приводится во вращение с заранее заданной частотой 189 об/мин. Частичный вкладыш приводится в соприкосновение с вращающимся роликом перпендикулярно оси вращения ролика. К частичному вкладышу прикладывается нагрузка 1020Н. В течение всего времени испытаний производится непрерывная запись момента силы трения на нижнем валу машины. После окончания испытаний определяется величина износа частичного вкладыша и ролика как разница между весом ролика до и после проведения испытаний.

Результаты испытаний эпоксидных полимерных композитов с наполнителем – стекловолокном, обработанным различными аппретами, на удельный износ J (мг/км) сведены в таблице 8.2. При измерении удельного износа скорость скольжения составляла $v=0,1$ м/с и давление $P=2$ МПа.

Проведенные трибологические испытания исследуемых композитов хорошо подтверждают сделанные выводы. Очевидно, что наилучшей является композиция с применением аппрета ГВС-9.

Табл.8.2 - Результаты трибологических испытания на удельный износ композитов с различными аппретами.

	А-174	АГМ-9	ГВС-9
J	18,9	19,8	17,1

На основании описанной методики разработаны образцы для проведения трибологических испытаний при использовании различных способов модифицирования компонент. Композит 1 содержит немодифицированные волокна; в композите 2 ПТФЭ-волокно немодифицировано, стекловолокно обработано аппретом АГМ-9; в композите 3 ПТФЭ-волокно облучено УФ, стекловолокно аппретировано ГВС-9.

Очевидно, что наилучшей является композиция 3.

Табл.8.3 - Результаты трибологических испытания на удельный износ

	Композит 1	Композит 2	Композит 3
J	22,6	19,8	15,4

Таким образом, проведены сравнительные оценки адгезионного сцепления на границе раздела компонент композита и, варьируя эти компоненты, можно подобрать композит с оптимальной адгезией, а следовательно и с более высокими прочностными и фрикционными характеристиками. Еще одна возможность улучшения характеристик композита – направленное модифицирование поверхностного слоя компонент и последующий расчет адгезионной способности модифицированной поверхности, что позволяет прогнозировать физико-механические свойства создаваемого композита.

На основе выявленных закономерностей установлены наиболее эффективные наполнители, оптимальные соотношения компонентов и созданы новые высокоэффективные композиционные материалы как фрикционного, так и антифрикционного назначения. По разработанным рекомендациям ведется широкое внедрение в различных отраслях народного хозяйства.

Трибологические испытания антифрикционные самосмазывающиеся композиционные покрытия

Из композиционных материалов, используемых в тяжело нагруженных узлах трения, современных машин и механизмов особое место занимают антифрикционные самосмазывающиеся композиционные материалы (АСК) [4-6]. Среди АСК выделяются своими высокими трибологическими характеристиками материалы, содержащие в своем составе волокна политетрафторэтилена (ПТФЭ) [7-9]. В настоящей работе исследована возможность использования АСК на основе технической ткани со стекловолокном и волокном из ПТФЭ для повышения эксплуатационных характеристик в различных узлах трения. При создании такой комбинированной ткани, состоящей из двух типов волокон, используется тот факт, что одни волокна (волокна рабочего слоя) обладают низким коэффициентом трения, а другие имеют высокую адгезию к связующему.

Трибологические испытания материалов АСК, выбранных в качестве антифрикционного самосмазывающегося покрытия, проводились на лабораторных машинах трения. Простота испытательного оборудования, экспрессность методов, сравнительно небольшая стоимость испытаний делают их наиболее рациональными при определении и уточнении отдельных трибологических характеристик материалов. Из-за сложности явлений, сопровождающих процессы трения и износа, при проведении лабораторных испытаний по определению фрикционно-износных характеристик, материалов, для получения наиболее достоверных результатов, необходимо проводить испытания на различных машинах трения, совокупность технических параметров которых наиболее полно отвечала бы реальным условиям нагружения узла.

Основные работы по определению трибологических характеристик антифрикционных самосмазывающихся композиционных материалов были проведены на торцевой трёхпальчиковой машине трения; испытания АСК при трении с большими коэффициентами перекрытий проводились на машине ИИ 5018; при моделировании процессов трения реального трибосопряжения - "пятник-подпятник" использовалась машина трения возвратно-поступательного движения.

В качестве материала антифрикционного покрытия для элементов пятниковых узлов была выбрана антифрикционная самосмазывающаяся композиция на основе тканого материала из волокон политетрафторэтилена (ПТФЭ), стекловолокна и эпоксифенольного связующего. Возможность изменять в некоторых пределах физико-механические характеристики этих композиций путём изменения их процентного содержания, модифицирования поверхностей наполнителей и изменения режимов технологического процесса их изготовления позволила разработать несколько вариантов АСК и на

основании трибологических испытаний на машинах трения выбрать композицию, наиболее полно удовлетворяющую требованиям, предъявляемым к материалу для работы в узлах трения.

При моделировании процессов трения и изнашивания в сопряжении "пятник-подпятник" вагона на возвратно-поступательной машине трения использовались стальные образцы с различной шероховатостью (чистотой обработки) поверхности трения: $Ra=80$; $Ra=1,25$; $Ra=0,25$.

Для сравнения результатов проведены испытания образцов из фторопласта без наполнителей - фторопласт Ф-40.

Образцы приготавливались из АСК и наносились на стальные подложки (цилиндрический пальчик, частичный вкладыш, плоскую пластину) для испытания на соответствующих машинах трения. Образцы из стали и Ф-40 изготавливались механической обработкой объёмной массы материалов.

Исследования трибологических свойств материалов (получение зависимостей коэффициентов трения и величин износов от нагрузки и скорости скольжения) проводились по специально разработанной программе испытаний. Согласно этой программе режимы трения - нагрузка и скорость скольжения - изменялись от опыта к опыту в строго определённой последовательности для уменьшения систематической ошибки измерений. Для повышения точности измерений каждая пара трения подвергалась испытаниям в трёх независимых друг от друга опытах на каждом, определённом программой режиме нагружения. Пары трения предварительно приработывались: образцы с покрытием АСК по стальному контртелу с шероховатостью трущейся поверхности $Ra = 0,25$ при нагрузке 8,0 МПа в течение 4 час. Скорости скольжения при приработке составляли: для стальных образцов и образцов с покрытием АСК – 0,1 м/с.

Для получения сравнительных характеристик АСК было испытано 6 образцов с различным процентным содержанием ПТФЭ волокон. Испытания проводились при номинальной нагрузке 10,0 МПа и скорости скольжения 0,8 м/с. Результаты сравнительных трибологических испытаний приведены в таблице 8.4

Таблица 8.4 Состав и свойства антифрикционных самосмазывающихся полимерных композиций

Состав, свойство	Номер композиции					
	1	2	3	4	5	6
Волокно ПТФЭ, %	0	8	0	5	3	0

Эпоксифенольная смола, %	4,4	4	6	4,8	4,9	7
Коэффициент трения	,15	,15	,17	,17	,2	,18

Введение стеклянных волокон в состав АСК позволяет существенно поднять коррозионную стойкость, способность к восприятию значительных ударных и статических нагрузок. В таблицах 8.4-8.8 приведены результаты сравнительных трибологических испытаний АСК, содержащих в качестве армирующих стеклянные волокна. Трибологические характеристики были получены для АСК с различным содержанием стеклянных волокон при трёх фиксированных скоростях относительного скольжения (0,04 м/с, 0,16 м/с, 0,4 м/с) и двух уровнях удельной нагрузки испытываемых сопряжений (10,0 МПа: 20,0 МПа).

Таблица 8.5 - Зависимость коэффициента трения АСК, содержащих в своем составе стекловолокно (СВ), от содержания СВ и относительной скорости скольжения при нагрузке 10,0 МПа

Содержание	Скорость, м/с		
	0,04	0,16	0,4
Коэффициент трения			
10	0,11	0,10	0,11
30	0,13	0,23	0,15
45	0,165	0,2	0,18
70	0,25	0,43	0,26
80	0,25	0,43	0,26

Таблица 8.6 - Зависимость коэффициента трения АСК, содержащих в своем составе стекловолокно (СВ), от содержания СВ и относительной скорости скольжения при нагрузке 20,0 МПа.

Содержание	Скорость, м/с		
	0,04	0,16	0,4
Коэффициент трения			
10	0,125	0,13	0,12
30	0,25	0,165	0,123
45	0,29	0,175	0,14
70	0,36	0,25	0,15
80	0,36	0,25	0,15

Таблица 8.7 - Зависимость износа (в граммах) АСК, содержащих в своем составе стекловолокно (СВ), от содержания СВ и относительной скорости скольжения при нагрузке 10,0 МПа

Содержан	Скорость, м/с		
	0,04	0,16	0.4
Износ			
10	0,0001	0,00125	0,0045
30	0,0012	0,0036	0.0082
45	0,0015	0,0043	0,0110
70	0,0050	0,0137	0,0390
80	0,0050	0,0137	0,0390

Таблица 8.8 - Зависимость износа (в граммах) АСК, содержащих в своем составе стекловолокно (СВ), от содержания СВ и относительной скорости скольжения при нагрузке 20,0 МПа

Содержани	Скорость, м/с		
	0,04	0,16	0,4
Износ			
10	0,00035	0,0036	0,0080
30	0,0020	0,0070	0,0179
45	0,0045	0,0106	0,0215
70	0,0112	0,0221	0,0825
80	0,0112	0,0221	0,0625

Анализ антифрикционных самосмазывающихся композиционных материалов на основе полимеров показал, что перспективными для использования в тяжело нагруженных узлах трения являются антифрикционные самосмазывающиеся композиционные материалы, содержащие в своём составе армирующие стеклянные и в качестве антифрикционной компоненты использованы волокна политетрафторэтилена. Исследованы трибологические характеристики антифрикционных самосмазывающихся покрытий от скорости относительного скольжения и удельной нагрузки. В результате проведенных нами исследований предложен состав связующего, обеспечивающий уменьшение износа в 4 раза при одновременном снижении коэффициента трения на 23%.

Таким образом, реализация свойств полимерной матрицы и наполнителей в композитах возможна только при наличии оптимальной адгезии на границе раздела компонентов. Оценка величины силы молекулярного сцепления контактирующих поверхностей и определение способов ее регулирования -

важнейшие условия для решения задачи создания композитов с заданными свойствами.

Разработанные методики расчета сил взаимодействия на поверхности раздела твердых тел позволяют на стадии проектирования, оценить силу адгезионного сцепления между компонентами композиционного материала и спрогнозировать некоторые его прочностные и трибологические характеристики.

Литература к главе 8

1. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур: учебное пособие Сибирский федеральный университет 2011 г. 236 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/181129>

2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.:Химия. 1974. 174с.

3. Ильичева З.Ф. Радиационно-химические превращения в политрифторэтилене. //Высокомол. соедин. 1980. Т. 22А, № 8. С. 1723-1725.

4. Триботехнические свойства антифрикционных самосмазывающихся пластмасс. Под ред. Сагалаева Г.В., Шембель Н.Л. - М.: Из-во стандартов, 1982. - 64 с.

5. Вадас З. Изготовление и ремонт деталей машин с пластмассовым покрытием. - М.: Машиностроение, 1986. - 320 с.

6. Куксенова Л.И. Методы исследования поверхностных слоев при трении [Электронный ресурс] учебное пособие / Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева, С.А. Герасимов. — Электрон. текстовые данные. — М. : Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2010. — 76 с. — 978-5-7038-3330-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/31074.html>

7. В.И. Бутенко. Научные основы нанотрибологии. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ 2010 – 275 с.

8. Бутенко В.И. Нанотрибологическое направление повышения надежности тяжело нагруженных узлов робототехнических средств./ В кн.: Экстремальная робототехника. Нано-микро-и макророботы. Материалы XX международной научно-технич. конференция-Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009.-С.317-319.

Глава 9 Самостоятельное изучение учебного материала

1. Фрактальность дефектов структуры материалов. фракталы в материаловедении

В предисловии книги Х.-О. Пайт-гена и П. Х. Рихтера «Красота фракталов» (пер. с англ., — М.: «Мир», 1993) приведены высказывания великих ученых, разделенные интервалом времени в 350 лет.

Галилео Галилей в 1623 г.: «Вся наука записана в этой великой книге — я имею в виду Вселенную, — которая всегда открыта для нас, но которую нельзя понять, не научившись понимать язык, на котором она написана. А написана она на языке математики, и ее буквами являются треугольники, окружности и другие геометрические фигуры, без которых человеку невозможно разобрать ни одного ее слова; без них он подобен блуждающему во тьме».

Фриденсрайх Хундертвассер в 1953 г.: «В 1953 г. я понял, что прямая линия ведет человечество к упадку. Тирания прямой стала абсолютной. Прямая линия — это нечто трусливое, прочерченное по линейке, без эмоций и размышлений; это линия, не существующая в природе. И на этом насквозь прогнившем фундаменте построена наша обреченная цивилизация».

Бенуа Мандельброт в 1984 г.: «Почему геометрию часто называют холодной и сухой? Одна из причин заключается в ее неспособности описать форму облака, горы, дерева или берега моря. Облака — это не сферы, горы — это не конусы, линии берега — это не окружности, и кора не является гладкой, и молния не распространяется по прямой... Природа демонстрирует нам не просто более высокую степень, а совсем другой уровень сложности. Число различных масштабов длин в структурах всегда бесконечно».

Известные (традиционные) методы геометрической оценки формы различных предметов, в том числе и в материаловедении, основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например, линиями, отрезками, плоскостями, многоугольниками, многогранниками, сферами. Все эти приемы основываются на классической евклидовой геометрии с целой топологической размерностью.

Новые представления о форме реальных объектов природы, о структурах в биологии и материаловедении основаны на понятии фракталов, которое впервые сформулировал Б. Мандельброт. Он ввел понятие не только фрактала, но и фрактальной геометрии, отличающейся от евклидовой дробными размерностями, и обратил внимание на то, что контуры, поверхности и объемы окружающих нас предметов не так ровны, гладки и совершенны, как принято думать. В действительности, при тщательном рассмотрении оказывается, что

они неровны, шершавы, изъязвлены множеством отверстий самой причудливой формы, пронизаны трещинами и порами, покрыты сетью морщин, царапин и т. д.

Для количественной оценки этих отклонений от идеальности (извилистости контура, морщинистости поверхности, трещиноватости и пористости объема) Б. Мандельброт применил дробные размерности, описанные в математике ранее Ф. Хаусдорфом (1868-1942) и А. С. Безековичем (1891-1970). Эта новая количественная оценка, дробная размерность Хаусдорфа—Безековича применительно к идеальным объектам классической евклидовой геометрии давала те же численные значения, что и известная топологическая размерность (равна нулю для точки, единице — для плавной линии, двум — для фигуры и поверхности, трем — для тела и пространства) (см. строку топологии на рис. 1.1). Но в случае оценки морфологии реальных структур новая размерность обладала более тонкой чувствительностью ко всякого рода несовершенствам реальных объектов. Так, отрезок прямой, отрезок синусоиды и самый сложный меандр неразличимы при использовании топологической размерности — все они имеют топологическую размерность, равную единице, тогда как их размерность по масштабной шкале Хаусдорфа—Безековича различна и позволяет числом измерять степень извилистости линии.

Размерность Хаусдорфа—Безековича увеличивается по мере возрастания извилистости линии или шероховатости поверхности. Это изменение размерности не сопровождается скачками, как в топологии, а плавно меняет свое значение по мере возрастания дефектности.

Итак, на стыке математики и физики при изучении поведения сложных динамических систем получили свое новое рождение *фракталы* — объекты с дробной (фрактальной) размерностью.

Число публикаций о фракталах возрастает во всем мире экспоненциально, но точные определения этих объектов затруднены. И если для математиков фрактал — это множество, включающее дробную размерность, то для физиков — это объекты, характеризующиеся самоподобием в широком интервале масштабов рассмотрения или измерения. Люди искусства восхищаются красотой и великолепием сложных самоподобных компьютерных фрактальных фигур с причудливой раскраской. Материаловед должен видеть во фрактальности возможность количественной оценки реальной структуры материалов (рис. 1.1).

Фрактальные фигуры часто носят поэтические названия: «Канторова пыль», «кривая Пеано», «снежинка фон Коха», «ковер Серпинского» и т. д.; все они обладают одним очень важным свойством самоподобия (все эти фигуры подобны любому своему фрагменту). Многие природные фракталы (поверхности разлома горных пород и металлов, облака, турбулентные потоки,

пена, гели, частицы сажи и т. д.) лишены явного геометрического подобия, но упорно воспроизводят в каждом фрагменте статистические свойства целого. Такое статистическое подобие, или *самоподобие в среднем*, выделяет фракталы среди множества природных объектов.

Примером фрактала, созданного человеком, является мозаика на полу церкви в городке Анагни (Италия, 1104 г.) Эта фигура широко известна как «ковер Серпинского» (рис. 1.8). Вероятно, польский математик В. Серпинский, живший в начале XX в., был одним из первых, кто построил геометрическую фигуру с дробной размерностью. В «ковре Серпинского» элементарными блоками служат треугольники с единичной массой ($M_0 = 1$) и единичной длиной стороны ($L_0 = 1$) (рис. 1.2,а). На первом шаге три элементарных блока (треугольника) соединяются так, чтобы получить новый треугольник с увеличенной втрое массой ($M_1 = 3^1$) и длиной стороны, увеличенной в два раза ($L_1 = 2$). На третьем шаге (рис. 1.2,в) образуется фрагмент, рисунок которого повторяет фрагмент церковной мозаики в Анагни ($M_2 = 3^2$; $L_2 = 2^2$).



Рис. 1.2 – Треугольный «ковер Серпинского» и шаги (итерации) (а, б, в) в его построении

Этот процесс может продолжаться до бесконечности, но важно, что теперь появилась возможность построить график (показан на рис. 1.2) зависимости логарифма массы от логарифма размера и вычислить фрактальную размерность

D , которая для «ковра Серпинского» равна 1,58. Физический смысл этого состоит в том, что «ковер Серпинского» заполняет пространство промежуточным образом, т. е. плотнее, чем совокупность отрезков, имеющих размерность $D = 1$, но менее плотно, чем целый треугольник ($D = 2$).

Аналогичным образом вычисляется фрактальная размерность снежинки фон Коха, являющейся самоподобным объектом. Размерность снежинки находится в интервале между 1 и 2, свидетельствуя о том, что данный объект уже не обычная кривая, но и не плоскость (рис. 1.3).

Реальная снежинка (шесть видов см. на рис. 1.4) представляет собой дендритный кристалл льда. Это типичный самоподобный фрактал, возникающий при первичной кристаллизации всех металлов и сплавов (рис. 1.5). Чтобы дать исчерпывающую характеристику снежинки в рамках традиционной евклидовой геометрии, необходимо задать координаты каждой ее точки в пространстве. Из-за этого число уравнений, которые необходимо решить, чтобы описать участие снежинки в каком-либо физическом процессе (например, для случая дендритной кристаллизации металлов), оказывается столь большим, что такая задача трудна даже для суперсовременных компьютеров.

В то же время для описания снежинки с помощью *фрактальной геометрии* потребуются всего лишь три параметра: фрактальная размерность D , размеры первичного блока ($R_{\min}$) и снежинки в целом ($R_{\max}$) (рис. 1.6). Фрактальная размерность компьютерной и реальной снежинки одинакова ($D = 1,71$).

Изучение процесса образования различных фрактальных объектов ведется во многих областях науки. Одна из первых *компьютерных моделей агрегации* (образования кластеров) была реализована Виттенем и Сандером в 1981 г. В центре экрана монитора фиксируется точка — зародыш будущего агрегата. Затем по краю экрана возникает мономер, который совершает случайные блуждания до тех пор, пока не окажется по соседству с зародышем. Далее мономер оседает на зародыше, образуя кластер, а с края экрана в это время начинает блуждания следующий мономер. Слипание (т. е. агрегация) 20 тысяч мономеров по модели Виттена-Сандера приводит к образованию самоподобного кластера: малые его ветви повторяют строение больших (рис. 1.7).

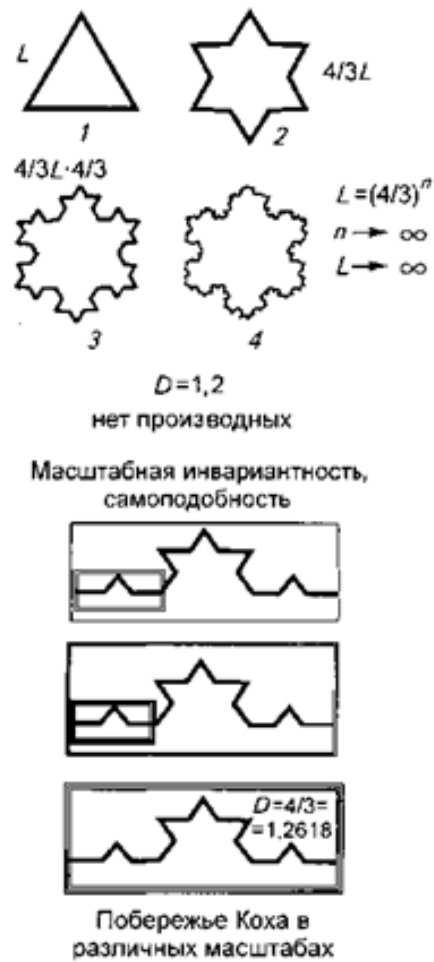


Рис. 1.3 – Снежинка (островок) фон Коха —самоподобный фрактал: **1-4** — первые четыре шага (n) в построении снежинки; L — длина (побережье), L - площадь конечна; D - фрактальная размерность

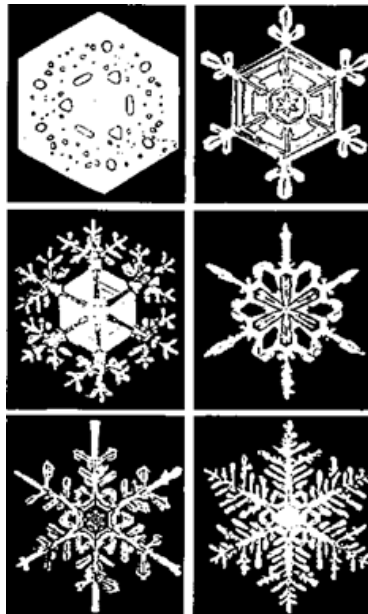


Рис. 1.4 – Природные дендритные формы снежинок (самоподобные фракталы)

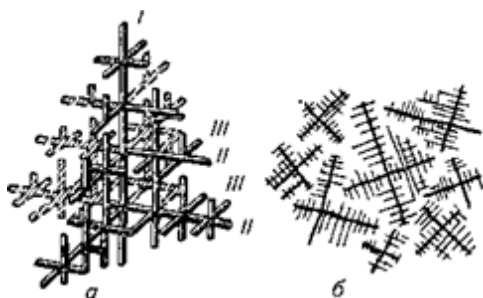


Рис. 1.5 – Схема дендритного кристалла (*а*) и схема роста дендритов (*б*) при кристаллизации жидкости: *I* — первичная ось дендрита; *II* — вторичные оси; *III* — третичные оси и т.д.



а



б

Рис. 1.6 – Реальная (*а*) и компьютерная (*б*) снежинки очень похожи, они имеют равную фрактальную размерность $D = 1,71$

Они имеют одинаковую фрактальную размерность $D = 1,71$ для агрегации в двухмерном пространстве. Для моделирования в трехмерном пространстве фрактальная размерность частиц-кластеров, выросших по модели Виттена—Сандера, равна $D = 2,50$.

В кинетическом аспекте эта модель лимитируется диффузией мономеров, поскольку скорость слипания заметно превышает скорость диффузии. Поэтому в англоязычной литературе эту модель часто называют *моделью DLA* (Diffusion Limited Aggregation), а в русскоязычной — *ОДА* (ограниченная диффузией агрегация). Если необходимо проанализировать процессы, кинетика которых определяется химическим взаимодействием, то предполагают, что вероятность прилипания мономера к кластеру при столкновении не равна единице. Эта

группа моделей получила название Reaction Limited Aggregation (RLA — агрегация, лимитируемая реакцией, или модель Идена). Очевидно, что если частицы слипаются лишь после нескольких столкновений, мономер может проникнуть в глубь кластера, и тогда формируются агрегаты более плотные, чем в модели Виттена-Сандера. Наконец, возможно взаимодействие кластеров между собой, т. е. реализуется *кластер-кластерный механизм роста*. Чтобы получить такую модель на экране, его первоначально «засевают» мономерами, что весьма удобно, так как позволяет варьировать концентрацию исходных частиц. Мономеры, совершая случайные блуждания, слипаются между собой при столкновениях, вероятность которых $p < 1$. Образующиеся при этом агрегаты продолжают блуждания по заданному закону и также могут прилипать или к мономерам, или к другим агрегатам. За счет кластер-кластерного механизма получаются агрегаты более рыхлые, чем их аналоги, выращенные по моделям мономер—кластер, так как плотность слипающихся между собой агрегатов заведомо меньше плотности исходных мономеров. С помощью компьютера можно промоделировать образование коллоидных частиц с разной фрактальной размерностью (рис. 1.8).



Рис. 1.7-Фрактальный агрегат, полученный по модели Виттена-Сандера

Объект	Агрегация, лимитируемая реакцией	Баллистические модели	Агрегация, лимитируемая диффузией
Мономер—кластер	Модель Идена (RLA) $D=3,00$	Модель Волда $D=3,00$	Модель Виттена-Сандера (DLA) $D=2,50$
Кластер—кластер	Модель RLCA $D=2,09$	Модель Сезерланда (Sutherland) $D=1,95$	Модель DLCA $D=1,80$

Рис. 1.8 – Компьютерные модели агрегации (образования кластеров)

Причина *образования фрактальных агрегатов* поясняется на схеме (рис. 1.9). Представим себе поток случайно блуждающих бесконечно малых частиц, которые прилипают к поверхности при столкновении с ней (рис. 1.9, *а*). В этом случае на растущем фронте

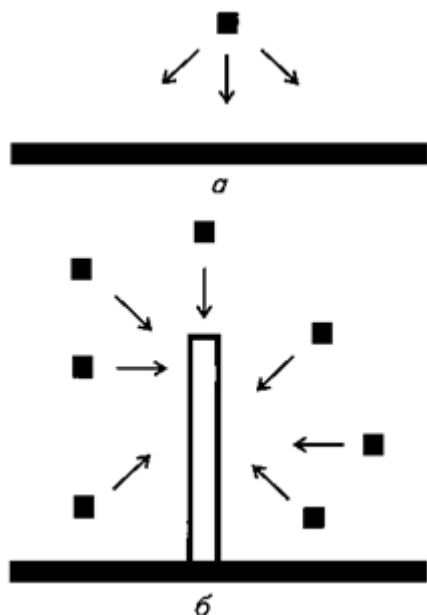


Рис. 1.9 — Схема роста разветвленного кристалла (дендрита) при агрегации частиц: *а* — подход частицы (атома) к плоской поверхности; *б* — вероятные направления подхода частиц к выступу

неровности возникать не могут. Однако, если частицы имеют некоторый ненулевой размер, появляется вероятность образования и роста выпуклостей. Это связано с тем, что к гладкой поверхности могут прилипнуть только частицы, двигающиеся в направлении к ней, в то время как с выступом столкнутся еще и частицы, которые перемещаются вдоль поверхности, а в ряде случаев и от нее (рис. 1.9, *б*).

Так как блуждание частиц хаотично, движение мономера во всех направлениях равновероятно. Поэтому выпуклости быстро растут, на них образуются новые выросты, что вызывает разветвление и приводит к самоподобию. Напротив, вероятность попадания частицы внутрь вогнутого фрагмента (в «ямы», промежутков между ветвями) оказывается крайне мала.

Примером коллоидных объектов, растущих по закону DLA, являются частицы сажи. При неполном сгорании углеводородов в пламени образуются мельчайшие частицы углерода диаметром 10—20 нм, которые агрегируют. Фрактальная размерность D появляющаяся в результате фрактальных кластеров, близка к 1,7, что также соответствует модели DLA. Спрессованные в таблетки

частицы сажи, известные под названием активированного угля, широко используются в технике и медицине в качестве адсорбента и катализатора. По сравнению, например, с кристаллическим графитом, образец, состоящий из фрактальных агрегатов, обладает существенно большей удельной поверхностью, а потому и лучше адсорбирует разные вещества. В последнее время активно обсуждается проблема вредности сажи, образующейся при работе двигателей внутреннего сгорания. Дело в том, что фрактальные частицы сажи, имея большую удельную поверхность, хорошо адсорбируют канцерогены. В то же время они (частицы) имеют низкую плотность и, следовательно, высокую летучесть, т. е. в таком агрегатном состоянии вредны для человека.

Таким образом, в настоящее время химики имеют возможность направленно синтезировать фрактальные частицы с заданной размерностью. С практической точки зрения это означает, что в недалеком будущем расширятся возможности получения материалов с заданной фрактальной структурой, а следовательно, и с необычными (по сравнению с исходными аналогами) свойствами. Такие материалы уже синтезируются и исследуются во многих лабораториях мира. Итальянские химики синтезировали, например, 22- ядерный комплекс рутения, который представляет собой разветвленную молекулу (такие полимеры получили название *дендримеров* или *арборолов* — соответственно от греческого и латинского корней слова, означающего «дерево») (рис. 1.10). Свойства подобных дендримеров и соответствующих полимерных аналогов с такой же молекулярной массой сильно различаются. Например, упомянутый комплекс рутения благодаря разветвленной системе связей обладает уникально высоким коэффициентом светопоглощения, что позволяет рассчитывать на его применение в элементах солнечных батарей. Органические дендримеры в отличие от обычных линейных полимеров хорошо растворимы, имеют низкие температуры кипения и в дополнение к этому ряд необычных оптических свойств.

Центральным вопросом современного материаловедения является изучение структуры материала и установление связи между структурными параметрами и свойствами материала. В верхнем поле рис. 1.11 показаны примеры структур микро- и мезоскопических уровней, а в нижнем — примеры механического поведения материалов, зависящего от этих структур. Основные количественные соотношения в случае упрочнения при растворении чужеродных атомов, при выделении дисперсных фаз, при размельчении зерен составляют парадигму современного материаловедения: от структурных дефектов материалов — к их свойствам.

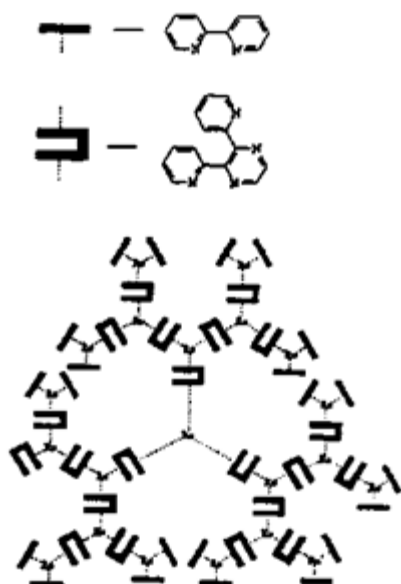


Рис. 1.10 – Модель 22-ядерного дендримерного комплекса рутения

Традиционно анализ структуры материалов на макро-, мезо- и микроскопических уровнях проводят путем количественных замеров структурных составляющих с использованием топологических размерностей. При этом допускаются значительные условные приближения очень сложных, реальных структур к простым фигурам евклидовой геометрии.

Фрактальная размерность позволяет количественно описывать различные структуры, отличающиеся высокой сложностью, содержащие большое количество точечных, линейных, поверхностных и объемных дефектов. Фрактальная геометрия дает возможность описывать разупорядоченную морфологию — шероховатые поверхности, пористые среды, сложные контуры избыточных фаз и т.д. Часто такие структуры обладают свойством самоподобия.

Основной принцип фрактального анализа предусматривает определение фрактальной размерности изучаемой структуры при широком использовании оптической микроскопии, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии и других методов количественной металлографии.

Самоподобие структур подтверждается геометрическим анализом получаемых картин и их измерением при различных масштабах увеличений. Для установления фрактальности структуры необходимо убедиться в наличии самоподобия и рассчитать фрактальную размерность.

Дальнейшее определение связи между свойствами материала и его фрактальной размерностью требует определенных новых принципиальных подходов в анализе фрактальных структур. Особо отметим, что фрактографические исследования поверхностей разрушения материалов

методом определения их фрактальной размерности наиболее эффективны для оценки характера разрушения при ударных или усталостных нагружениях.

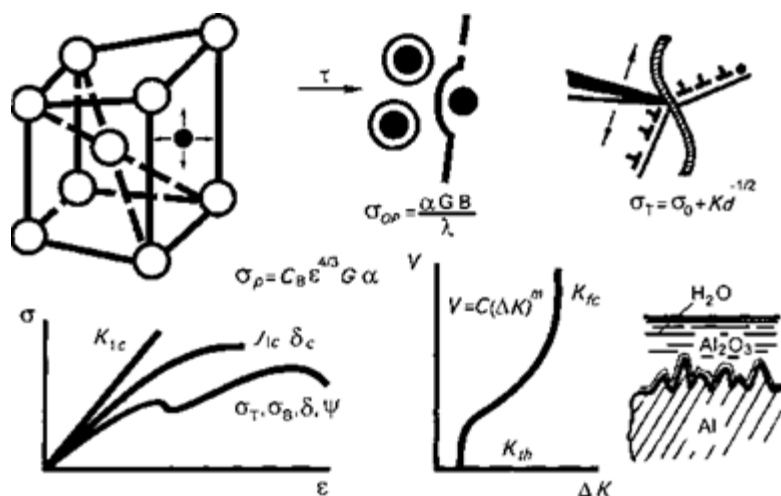


Рис. 1.11 – Зависимость свойств материалов от структуры — основная парадигма современного материаловедения

Основная парадигма современного материаловедения: «От реальной структуры материала к его физико-механическим свойствам»:

верхний ряд — примеры моделей дефектов микро- и мезоструктуры материала {слева направо}: упругая деформация кристаллической решетки растворенными, примесными атомами; торможение движущейся дислокации дисперсными избыточными фазами (частицами); торможение дислокационных нагромождений границами зерен;

нижний ряд — примеры, отражающие изменение некоторых физико-механических свойств под воздействием структурных дефектов верхнего ряда

В заключение можно привести примеры компьютерного построения ряда множеств «красивых» фракталов (рис. 1.12—1.14).



Рис. 1.12 – Компьютерное построение множества Жюлиа



Рис. 1.13 – Фрактал, построенный в лаборатории IBM в Бёблингене

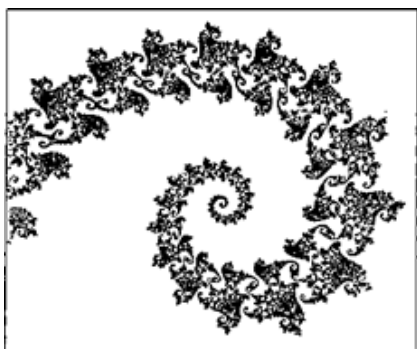


Рис. 1.14 – Компьютерное построение множества Мандельброта

Литература

1. Заводинский, В.Г. Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. - 176 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/207804>
2. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур: учебное пособие Сибирский федеральный университет 2011 г. 236 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/181129>
3. Л.И. Тушинский и др. Методы исследования материалов. М.: мир. 2004, - 384 с.
4. В.С.Иванова и др. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука. 1994. – 383 с.

2. Использование различных способов и технологий (дуговой и плазменной металлизации порошковыми смесями и прутками из композиционных материалов) для модифицирования поверхности металла. Метод гиперзвуковой металлизации, ионно-лучевой обработки

При создании эффективных защитных покрытий многое зависит от методов, материалов и технологии. В настоящее время практически все детали сальниковых узлов гидросистем, детали подвески грузовых автомобилей, штока виброгасителей подвижного железнодорожного состава, вибровалы путевых машин, валки прокатных станов металлургического производства и другие элементы силовых систем и динамически нагруженных узлов трения изготавливаются и восстанавливаются с использованием различных методов инженерии поверхности. При этом к свойствам формируемых поверхностных слоев и наносимых покрытий предъявляются требования, которые невозможно обеспечить, используя традиционные материалы или методы модифицирования. Как правило, необходимо сочетание твердости, низкого коэффициента трения, сопротивления изнашиванию в присутствии абразива, демпфирующих свойств, коррозионной стойкости. Причем возможность выбора технологий и материалов ограничена экономическими соображениями. Таким образом, создание новых эффективных и экономичных технологий и технических средств для изготовления и восстановления быстроизнашивающихся крупногабаритных деталей силовых систем и динамически нагруженных узлов трения является весьма актуальным для современного машиностроения.

Исследования в области инженерии поверхностей металлов и сплавов с применением плазменных потоков и ионных пучков интенсивно развиваются во всем мире. К ведущим центрам в этой области можно отнести Институт электросварки им. О.Б. Патона НАН Украины, Белорусский государственный университет, Гайдельбергский университет в Германии, Аргоннскую национальную лабораторию и Военно-морскую национальную лабораторию в США и многие другие.

Процессы, развивающиеся в поверхностных слоях материалов при плазменном и ионно-лучевом воздействии, носят, как правило, выраженный неравновесный характер, что затрудняет анализ и понимание структурно-фазовых превращений, индуцируемых соответствующим воздействием.

Анализ работ показал, что одним из новых методов триботехнического материаловедения является использование так называемой «O`Spray» технологии, когда изделие или покрытие формируется из расплавленных частиц двух или трех материалов, переносимых перемешивающимися высокоскоростными газовыми потоками. После кристаллизации частиц

образуются псевдосплавы, обладающие уникальными свойствами. Однако, известные методы «O`Spray» весьма энергоемки, требуют использования дорогостоящего специализированного оборудования, не используются при восстановлении деталей, не работоспособны в тяжело нагруженных узлах трения, что обусловлено возникновением в поверхностных слоях псевдосплавов повреждений на границах раздела частиц с различными механическими свойствами.

Основные проблемы, которые необходимо решить при модифицировании поверхностных слоев металлов это - установление закономерностей формирования структуры тонких поверхностных слоев металлов и сплавов с высокими триботехническими свойствами, изучение влияния особенностей структуры межфазных границ в модифицированном поверхностном слое на его физико-механические свойства, в том числе износостойкость, коэффициент трения и коррозионную стойкость, построение модели модифицированного поверхностного слоя, учитывающей особенности структуры и свойств межфазных границ, формирование научных и технологических основ создания триботехнических материалов на основе железа и меди с высокостабильными наноструктурированными поверхностными слоями для применения в тяжело нагруженных узлах трения.

В результате выполнения комплекса теоретических и экспериментальных исследований будут получены следующие научные и практические результаты:

- разработаны составы и режимы гиперзвуковой металлизации покрытий с образованием псевдосплавов, включающих хромсодержащие стали аустенитного, мартенситного классов, а также медные сплавы;
- установлены механизмы и закономерности влияния гиперзвуковой металлизации и ионно-лучевой обработки на свойства поверхностных слоев из псевдосплавов;
- установлены механизмы и закономерности влияния гиперзвуковой металлизации и ионно-лучевой обработки на физические и прочностные свойства поверхностных слоев металлов и сплавов;
- установлены оптимальные параметры технологических процессов гиперзвуковой металлизации и ионно-лучевой обработки;
- разработаны основы технологического упрочнения и восстановления поверхностных слоев сплавов триботехнического назначения, предназначенных для эксплуатации в условиях высоких давлений, скоростей и коррозионно-активных сред.

Технологические процессы инженерии поверхности относятся к числу эффективных средств улучшения физико-механических и триботехнических свойств элементов трибосопряжений. Методы инженерии поверхности

включают в себя как нанесение на рабочую поверхность покрытий из другого материала (газотермическое напыление, электродуговая металлизация, плазменное и детонационное напыление, лазерная наплавка и др.), так и модификацию поверхности (изменение ее структурно-фазового состояния) без нанесения дополнительных покрытий. К числу этих методов можно отнести микродуговое оксидирование, трибомеханическую обработку, ионную имплантацию и др. Важнейшей предпосылкой эффективного применения методов поверхностной инженерии является их активирование, обеспечивающее интенсификацию процесса обработки, модифицирование структуры формирующихся слоев, повышение эффективности процесса обработки и т.п.

Для выполнения этих задач должен быть:

- проведен поиск методов, материалов и технологий нанесения покрытий с использованием способов газопламенного осаждения, активированной электродуговой металлизации и гиперзвуковой металлизации металлическими проволоками, а также порошковыми смесями из композиционных материалов;
- определены способы подготовки материалов, отработаны режимы для нанесения покрытий;
- применен один из перспективных путей повышения прочности и износостойкости покрытий: использование технологии низкоэнергетического ионно-лучевого азотирования поверхностных слоев;
- установлены механизмы и закономерности влияния ионно-лучевой обработки на физические и прочностные свойства поверхностных слоев металлов и сплавов, оптимизированы параметры технологических процессов ионно-лучевой обработки;
- оптимизированы геометрические и механические параметры покрытия;
- методами физического материаловедения исследовано структурно-фазовое состояние модифицированных поверхностных слоев изучаемых материалов;
- разработаны методики и определены механические свойства (микротвёрдость, модуль упругости, упругое восстановление) покрытий различного состава, способов нанесения и поверхностной обработки методом наноиндентирования, исследованы механические характеристики по глубине покрытия и переходного слоя, что дает исчерпывающую информацию о влиянии компонентов и режимов нанесения покрытий на их прочностные свойства.

Для повышения прочностных свойств при формировании покрытий из псевдосплавов в последнее время применяют процесс гиперзвуковой металлизации проволоками из сплавов на основе меди и хромсодержащих сталей аустенитного и мартенситного классов. С целью формирования наноразмерных поверхностных структур на межфазных границах применяется ионно-лучевое

азотирование, что позволит существенно увеличить нагрузочную способность и триботехнические свойства поверхностных слоев покрытий.

Формирование на поверхностях материалов триботехнического назначения многокомпонентных покрытий, полученных посредством гиперзвуковой металлизации и формирования наноразмерных поверхностных структур с применением ионных потоков высокой плотности позволяет существенно повысить триботехнические свойства и коррозионную стойкость обрабатываемых материалов. Известно, что при всей перспективности применения композиционных материалов, в том числе композиционных покрытий на основе металлов, в гетерогенных структурах границы раздела фаз с сильно различающимися механическими свойствами являются концентраторами напряжений и потенциальными областями возникновения повреждений в процессе их эксплуатации. Образование на межфазных границах наноразмерных упрочняющих включений приводит к эффективному расширению этих интерфейсных областей (формированию зон переменного состава), с соответствующим снижением градиентов локальных напряжений и реализацией механизма дисперсного упрочнения границ.

Износостойкость композиционного газотермического покрытия примерно в 5 раз превышает износостойкость исходного покрытия на основе бронзы БрАЖ 9-4. После ионно-лучевого азотирования величина линейного износа оказывается в 12 раз меньше величины скорости износа. Результаты исследования коэффициента трения покрытий показывают, что его минимальное значение и максимальное значение времени наработки до изнашивания покрытия наблюдаются после ионно-лучевой обработки покрытия из псевдосплава сталь-бронза. Установлено, что износостойкость псевдосплава примерно в 5 раз превышает износостойкость покрытия из бронзы, а последующая ионно-лучевая обработка приводит к увеличению износостойкости еще, как минимум в 2 раза. Влияние ионно-лучевой обработки связано с формированием наноразмерных поверхностных структур на межфазных границах поверхностного сплава, повышением несущей способности поверхности материала и снижением градиента остаточных напряжений на межфазных границах.

В решении проблемы создания эффективных защитных покрытий многое зависит от методов, материалов и технологии. В качестве активирующих факторов при реализации процессов поверхностной инженерии могут выступать различные приемы повышения кинетической энергии распыляющей струи или изменения условий диспергирования распыляемого материала, а также методы изменения характера структурообразования формируемых покрытий или поверхностных слоев.

Традиционные методы высокоскоростного газотермического напыления проволочных материалов с использованием способов газопламенного осаждения и активированной электродуговой металлизации обеспечивают достаточно низкий уровень твердости и износостойкости покрытий, что ограничивает область их применения. Для формирования покрытий повышенной прочности и износостойкости был использован высокопроизводительный и экономичный метод гиперзвуковой металлизации. Показано, что износостойкость покрытий, полученных композиционными порошковыми проволоками методом гиперзвуковой металлизации на 12-15% превосходит износостойкость тех же покрытий, сформированных электродуговой металлизацией.

При гиперзвуковой металлизации [1-3] в отличие от классической схемы электродуговой металлизации, распыление жидкого металла, образующегося в результате теплового воздействия электрической дуги на торцы двух проволочных электродов, производится высокоскоростной струей продуктов сгорания пропано-воздушной смеси. Температура распыляющего факела не превышала 3000 К. Скорость полета осаждаемых на обрабатываемую поверхность частиц составляла: 100-130 м/с при газопламенном осаждении и 400-500 м/с при электродуговом. При гиперзвуковой металлизации продукты сгорания образуют на выходе из сопла сверхзвуковую струю со скоростью свыше 1500 м/с. Размеры формирующих покрытие частиц находились в пределах 5-40 мкм.

Расплавленные частицы, транспортируемые высокоскоростной струей воздуха или продуктов горения, при столкновении с поверхностью подложки расплющиваются и перемешиваются. В результате на поверхности формируется специфическая волнистая микроструктура с остаточной пористостью. Напыление покрытий с помощью активированной электродуговой металлизации, для которой характерна сверхзвуковая скорость полета расплавленных частиц (около 500 м/с), приводит к формированию достаточно плотных слоев с дисперсной структурой. Пористость покрытий 40Х13 и Х18Н10Т не превышает 3-5 об. %, а твердость составляет соответственно $HV=3500$ и 3250 МПа. Для электродуговых покрытий характерна высокая концентрация оксидов,

достигающая 20-30 об. %.

В случае газопламенных покрытий скорость полета частиц расплава существенно ниже, покрытия формируются из частиц большего размера со сравнительно небольшой степенью расплющивания. Кроме этого, покрытия, полученные газопламенным напылением, имеют меньшую плотность и содержат большое количество пор (пористость покрытий составляет около 10%). Твердость покрытий существенно ниже, чем в случае активированной

электродуговой металлизации и составляет HV=2000 МПа и 1500 МПа соответственно для покрытий 40X13 и X18H10T. Фазовый состав покрытий близок к фазовому составу электродуговых. В то же время при газопламенном нанесении более низкая температура расплавленных частиц и их больший размер приводят к меньшему окислению и выгоранию легирующих элементов. Результаты исследования фазового состава свидетельствуют о существенном влиянии режима напыления на структуру и свойства слоя. Отличительной особенностью газопламенных покрытий 40X13 является присутствие значительного количества остаточного аустенита (до 30-40 об. %). Обычно содержание остаточного аустенита в закаленной стали 40X13 не превышает 3-5 об. %.

Результаты измерений толщин (рис. 2.1-2.4) нанесенных покрытий и измененного переходного слоя показывают, что при различных способах нанесения на стальной ролик на поверхности были сформированы новые слои: 1) методом электродуговой металлизации сталью X18H10T – покрытие 1,1-1,25 мм, измененный поверхностный слой 120-150 мкм; 2) методом газопламенного напыления сталью 40X13 – покрытие 0,95-1,1 мм, измененный поверхностный слой 130-160 мкм; 3) методом газопламенного напыления сталью 40X13+ бронза – покрытие 0,72-1,06 мм, измененный поверхностный слой 150-305 мкм; 4) методом газопламенного напыления проволокой из композиционного материала – покрытие 1,1-1,9 мм, измененный поверхностный слой 100-120 мкм. При нанесении различными способами на латунный ролик: 1) методом электродуговой металлизации сталью X18H10T – покрытие 0,8-0,98 мм, измененный поверхностный слой 140-160 мкм; 2) методом газопламенного напыления сталью 40X13 – покрытие 0,72-0,9 мм, измененный поверхностный слой 95-120 мкм; 3) методом газопламенного напыления сталью 40X13+ бронза – покрытие 0,65-0,84 мм, измененный поверхностный слой 150-300 мкм; 4) методом газопламенного напыления проволокой из композиционного материала – покрытие 0,94-1,6 мм, измененный поверхностный слой 163-200 мкм. Результаты изменения микротвердости по глубине от поверхности покрытия свидетельствуют о том, что механические характеристики как покрытий, так и переходного слоя очень сильно зависят от материала и режима нанесения покрытия. Варьируя эти параметры, можно получать покрытия с заданными характеристиками.

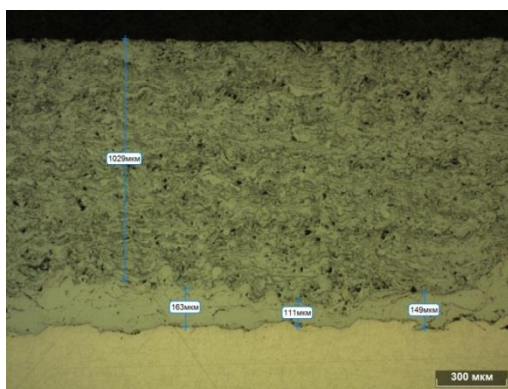


Рис.2.1 – Микроанализ покрытия и измененного поверхностного слоя, полученного методом газопламенного напыления сталью 40X13 на латунном ролике

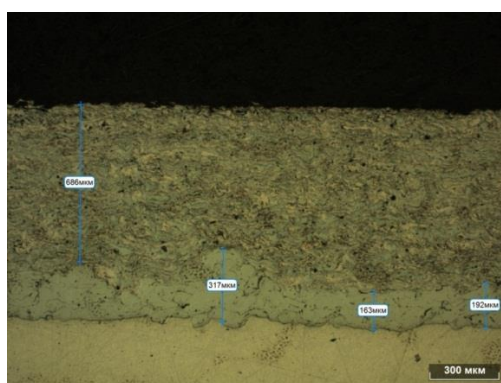


Рис.2.2 – Микроанализ покрытия и измененного поверхностного слоя, полученного методом газопламенного напыления сталью 40X13+ бронза на латунном ролике

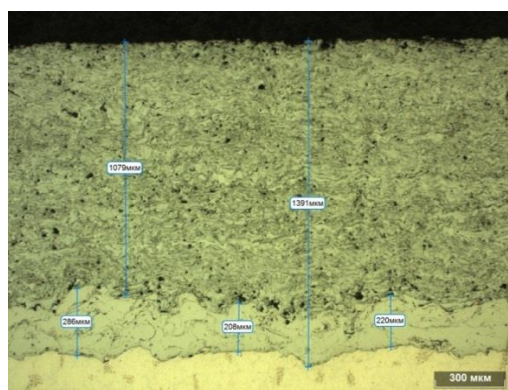


Рис.2.3 – Микроанализ покрытия и измененного поверхностного слоя, полученного методом газопламенного напыления сталью 40X13 с последующей (в течении 2 часов) ионно-лучевой обработкой на латунном ролике

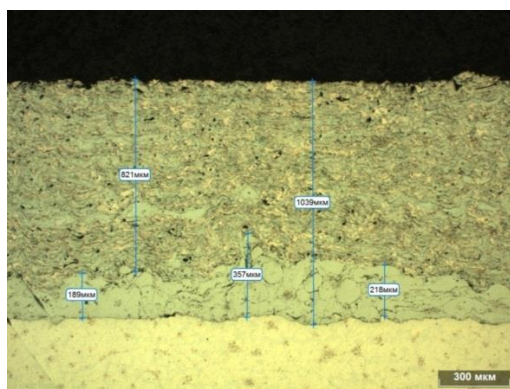


Рис.2.4 – Микроанализ покрытия и измененного поверхностного слоя, полученного методом газопламенного напыления сталью 40Х13+бронза с последующей (в течении 2 часов) ионно-лучевой обработкой на латунном ролике

Метод ионно-лучевого азотирования [4,5] основан на обработке материалов интенсивными потоками ионов азота, имеющих энергию $\sim 10^3$ эВ. При этом в поверхностном слое обрабатываемой детали развиваются процессы радиационно-стимулированной диффузии, что обеспечивает высокую скорость и глубину насыщения (10-150 мкм) поверхности атомами азота, придающими ей высокую твердость и коррозионную стойкость, а также повышенное сопротивление изнашиванию.

Данные металлографического анализа свидетельствуют, что в процессе ионной имплантации азот проникает в расположенные на поверхности частицы покрытия и формирует модифицированный слой, повторяющий их очертания. При этом диффузионная зона распространяется вглубь покрытия образуя слой с характерными «языками» и выступами, границы которых совпадают с границами частиц. Указанное явление свидетельствует о том, что диффузионный массоперенос азота осуществляется преимущественно по дефектным участкам в частицах покрытия, образовавшимся в процессе сверхбыстрой кристаллизации нанесенных на поверхность капель расплава.

В процессе ионно-лучевой обработки при 650-870 К в покрытии формируются модифицированные азотом слои толщиной от 10 до 55 мкм. После низкотемпературной обработки покрытия из стали 40Х13 ионами азота при 650 К, микротвердость поверхностного слоя возрастает до значения 1000 HV 0,025. В результате ионного азотирования при температурах 700, 750 и 800 К в поверхностных слоях покрытия образуются нитридные фазы, а микротвердость азотированного слоя после обработки при этих температурах возрастает до уровня максимальных значений 1350-1450 HV 0,025, что связано с выделением большого количества нитридов. После ионно-лучевой обработки при

температурах 850 и 870K регистрируется некоторое снижение микротвердости азотированного слоя до значений 1100 и 1000 HV 0,025, соответственно. Разупрочнение модифицированного азотом слоя в результате высокотемпературной обработки при 850 и 870 К связано с коагуляцией частиц нитридной фазы CrN, а также отсутствием в слое высокопрочного нитрида s-(Fe, Cr).

При исследовании образцов с помощью системы анализа поверхности NewView-600 параметры выводились на монитор и сохранялись в виде файла данных и 3D изображения. На 3D скане с помощью цветовой информации может быть оценена трехмерная картина изображения. После построения 3D скана возможно проведение трибологических испытаний или могут быть проведены другие исследования без потери информации предыдущего этапа, к которым можно вернуться через 3D скан в любой момент исследований. Каждый образец исследовался в 3-х точках и вычислялось среднее значение R_a . Исследованы шероховатости (рис.2.5) стальных роликов с покрытиями, полученными методом газопламенного напыления сталью 40X13+ бронза + 2 часа ионно-лучевой обработки и с покрытиями, полученными методом газопламенного напыления сталью 40X13+ латунь + 2 часа ионно-лучевой обработки.

Шероховатости не азотированных роликов на 7-10% выше, чем подвергнутых ионно-лучевой обработке. Результаты по измерению шероховатости хорошо коррелируют и результатами по измерению массового износа.

Результаты трибологических испытаний свидетельствуют, что при испытаниях (нагрузка 420 Н, скорость 189 об/мин) регистрируется быстрый выход на стадию установившегося изнашивания и относительно высокий износ образца из бронзы БрАЖ 9-4. В случае испытаний газотермического композиционного покрытия «сталь - бронза» стадия приработки завершается после 1700-2000 м пути трения. При этом величина линейного износа псевдосплава «сталь - бронза» существенно ниже величины износа бронзового образца. Износостойкость композиционного газотермического покрытия примерно в 5 раз превышает износостойкость исходной бронзы. После ионно-лучевого азотирования величина линейного износа оказывается в 12 раз меньше величины скорости износа для покрытия на основе бронзы БрАЖ 9-4. Результаты исследования коэффициента трения покрытий показывают, что его минимальное значение и максимальное значение времени наработки до изнашивания покрытия наблюдаются после ионно-лучевой обработки покрытия из псевдосплава сталь-бронза. Установлено, что износостойкость псевдосплава примерно в 5 раз

превышает износостойкость покрытия из бронзы, а последующая ионно-лучевая обработка приводит к увеличению износостойкости еще, как минимум в 2 раза [6,7]. Влияние ионно-лучевой обработки связано с формированием наноразмерных поверхностных структур на межфазных границах поверхностного сплава, повышением несущей способности поверхности материала и снижением градиента остаточных напряжений на межфазных границах.

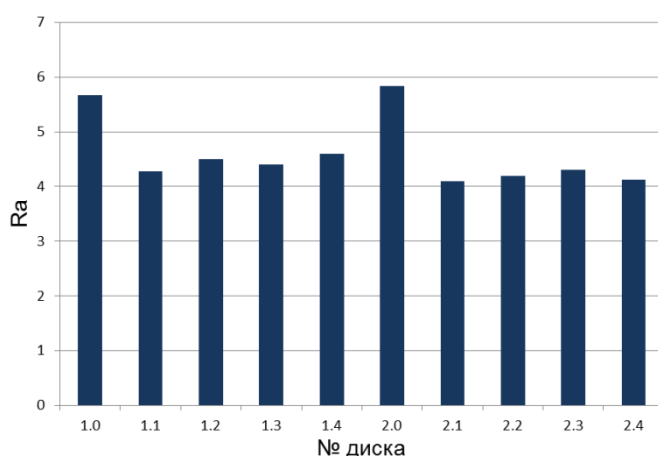


Рис.2.5 – Шероховатости стальных роликов с покрытиями, полученными методом газопламенного напыления сталью 40Х13+ бронза + 2 часа ионно-лучевой обработки (1.1-1.4, 1.0 – не азотированный) и с покрытиями, полученными методом газопламенного напыления сталью 40Х13+ латунь + 2 часа ионно-лучевой обработки (2.1-2.4, 2.0 – не азотированный)

Ионная имплантация покрытия из псевдосплава приводит к увеличению числа циклов испытаний до начала схватывания контактирующих поверхностей. Повышенная задиростойкость модифицированных покрытий связана с высокой стойкостью к контактному разрушению азотированных слоев, содержащих дисперсные частицы CrN.

Литература

1. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур: учебное пособие Сибирский федеральный университет 2011 г. 236 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/181129>
2. А.В. Белый, В.А. Кукареко, О.В. Лободаева, И.И. Таран, С.К. Ших. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов Минск: Изд-во ФТИ НАН Беларуси. 1998. 220 с.
3. А.В. Белый, В.А.Кукареко, А. Патеюк. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота Минск: Изд-во ФТИ НАН Беларуси. 2007. 244 с.
4. А.В. Белый, П.Г. Иваночкин, В.Н. Кравченко, В.А. Кукареко, Н.А. Мясникова Методы модифицирования газотермических покрытий,

используемых для восстановления узлов трения. //Вестник РГУПС. 2014, №4. - С.8-14.

5. М.А. Белоцерковский, А.В. Белый, В.А. Кукареко, Н.А. Мясникова
Исследование возможности получения покрытий из псевдосплавов системы «бронза — сталь» методом гиперзвуковой металлизации // Актуальные вопросы машиноведения. 2014, вып. 3, с. 279-281

6. А.Г. Артемчик, А.В. Сосновский, А.А. Колесникова, Н.А. Мясникова.
Структурно-фазовое состояние и дюрометрические характеристики газотермических покрытий из сталей разных классов после различных видов химико-термической обработки //Современные методы и технологии создания и обработки материалов, кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – Минск :ФТИ НАН Беларуси, 2015, с. 33 – 38.

7. А.Н. Григорчик, Н.А. Мясникова, М.А.Белоцерковский.
Триботехнические свойства покрытий на основе псевдосплава «сталь-бронза», модифицированного ионами азота //Современные методы и технологии создания и обработки материалов, кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2015, с. 110 – 116.

3. Контроль состояния поверхности методом акустической эмиссии по спектральному составу и амплитуде сопутствующего акустического излучения

В последнее время в решении задач диагностики процессов трения все большее применение находит явление акустической эмиссии [1,2]. Каждый *элементарный акт* деформации или разрушения структуры тел сопровождается (хотя бы временным) разрывом межатомных связей. Часть энергии, высвобождаемой при разрыве межатомных связей расходуется на *излучение* в материале *упругого импульса* [3]. Следовательно, акустическое излучение сопутствует как процессу деформирования так и разрушения. Тем не менее, чрезвычайно малая энергия этого излучения не позволяет зафиксировать разрывы отдельных единичных межатомных связей при существующем уровне чувствительности приемной аппаратуры. Однако, накопление повреждений и коллективный разрыв межатомных связей могут создать акустический импульс, вполне достаточный для регистрации.

При каждом *коллективном акте* перестройки (или повреждения) структуры материала генерируется первичный упругий импульс, процесс излучения которого представляет собой так называемый *акт* АЭ (рис. 3.1). Следовательно, измерение интенсивности потока (скорости следования) актов АЭ $\dot{N}_a = dN_a/dt$, их общего количества N_a и других параметров АЭ в принципе позволяет количественно исследовать кинетику процессов структурных преобразований, в том числе оценить параметры потоков микродеформации и накопления микроповреждений в процессах трения. Это позволяет диагностировать самые ранние стадии предразрушающего состояния материалов по данным АЭ [3]. Во многих исследованиях акустическое излучение структуры металлов связывается с различными дислокационными механизмами. Дислокации – это линейные дефекты кристаллической решетки реальных моно- и поликристаллических тел. Представление о дислокациях в атомной структуре было введено в 30-х годах прошлого века Тейлором, Орована и Поляни для объяснения большого различия между прочностью реальных тел и теоретической прочностью идеальных материалов. Дислокации бывают краевые, винтовые и смешанные. Наиболее простой вид имеет краевая дислокация, которая может быть представлена линией, отделяющей в кристалле вставленную лишнюю атомную полуплоскость (рис. 3.1а).

Механизм излучения импульсов АЭ в процессах трения поверхностей имеет сложную физико-химико-механическую природу и междисциплинарный характер.

Рассмотрим более подробно *физико-химико-механическую природу* эффекта АЭ в процессе трения контактирующих поверхностей. Известно, что в процессах трения между непосредственно соприкасающимися неровностями контактирующих поверхностей образуются и разрываются адгезионные связи, коллективный разрыв которых является актом «физико-химического» взаимодействия, сопровождается излучением упругого импульса и может рассматриваться как некоторый акт АЭ (рис.3.1). При наличии смазки молекулы смазочного материала принимают участие в адгезионном взаимодействии, однако это не меняет саму природу физико-химического акта АЭ. Установлено, что в ходе широкого класса физико-химических процессов действительно излучаются сигналы АЭ регистрируемого уровня (рис.3.3), и имеются хорошие перспективы создания количественных методов оценки кинетики физико-химических процессов по параметрам сопутствующего акустического излучения [4,5].

При отсутствии смазки следует ожидать излучения АЭ намного более высокого уровня вследствие преобладания «физико-механического» механизма АЭ в процессе деформации самого материала неровностей. Известно, что реальный контакт между металлами осуществляется только по вершинам неровностей, площадь контакта которых составляет малую часть от номинальной площади. Вследствие этого, уже под влиянием малых нагрузок вершины неоднородностей деформируются, что тоже неизбежно должно приводить к излучению актов АЭ достаточно высокого уровня вследствие изменения внутренней структуры деформируемого объема материала.

Физико-механическая природа акта акустической эмиссии

Рассмотрим физико-механическую природу акта акустической эмиссии на примере модели акустического излучения при переходе скопления дислокаций через границу [3]. Физико-механическая природа дислокационного акта АЭ показана на рис.3.1. Для простоты рассматривается скопление изображенных на рисунке 1а краевых дислокаций, каждая из которых может быть представлена наличием в кристалле лишней атомной полуплоскости.

Известно, что при деформировании материалов приложенным напряжением σ движущиеся дислокации скапливаются у препятствий, что приводит к появлению касательного напряжения $\tau_2 n_2$, большего, чем активирующее источник (рис. 3.1).

При большом количестве дислокаций во вторичном скоплении n_2 и учитывая, что обычно $(L/l) \gg 1$, напряжения на границе легко превышают критические даже при малом приложенном напряжении σ . Релаксация этого напряжения сопровождается излучением импульсов АЭ.

Полагая, что каждая дислокация при пересечении границы в момент времени t_i излучает короткий экспоненциальный импульс амплитудой x_{oi} и, учитывая, что их суперпозиция дает регистрируемый импульс амплитудой X , получен следующий вид нормированной амплитуды суммарного импульса АЭ [3]:

$$A(\lambda) = \frac{X}{n x_{oi}} = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} \exp\left(-\frac{\lambda k}{n}\right); \quad \lambda^{-1} \sim \bar{v}; \quad \dot{\epsilon} = M \rho_0 b \bar{v}, \quad (1)$$

где n - количество дислокаций в скоплении; $\lambda = t_r / \tau_a$ - отношение времени $t_r = n(t_i - t_{i-1})$ пересечения границы скоплением к постоянной времени релаксации напряжения τ_a ; $\bar{v}$ - среднее значение скорости дислокаций; $\dot{\epsilon}$ - скорость деформации; M - ориентационный фактор; ρ_0 - плотность подвижных дислокаций; b - модуль вектора Бюргерса.

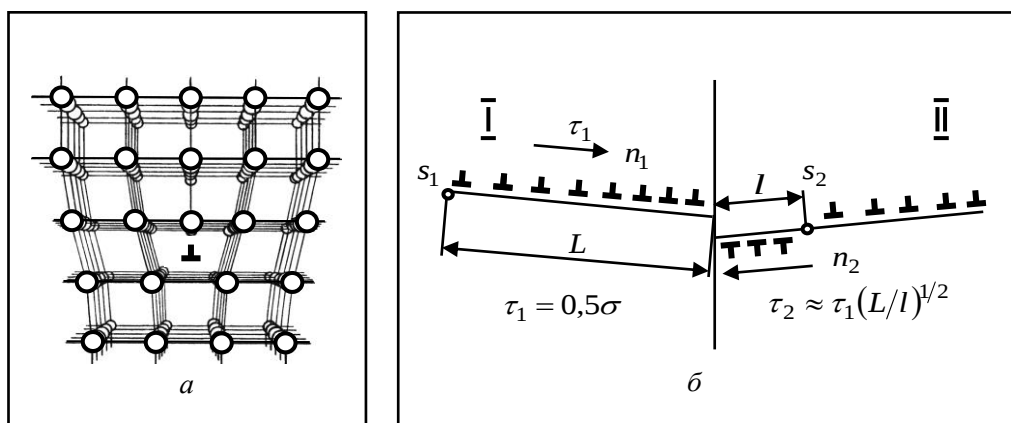


Рис. 3.1 – Физико-механическая природа акта АЭ.

а – краевая дислокация в простой кубической решетке; б – образование скопления дислокаций у границы при механическом нагружении.

где τ_1 - сдвиговое напряжение в линии скольжения длиной L первого дислокационного источника s_1 ; τ_2 , n_2 , l - соответственно сдвиговое напряжение, число дислокаций и длина линии скольжения вторичного источника s_2 .

На рис. 3.2 показана реализация такой модели акта АЭ на примере зарождения микротрещины по дислокационному механизму Коттрелла при пересечении двух плоскостей скольжения в металлах с ОЦК решеткой. Далее, учитывая, что скорость деформации $\dot{\epsilon}$ линейно связана со средней скоростью дислокаций $\bar{v}$ и, перейдя от суммирования к интегрированию по k (переход к интегрированию допустим, так как обычно число дислокаций в скоплении n достаточно велико), получим :

$$A(\dot{\epsilon}) \approx \int_0^{n-1} \exp\left(-\frac{Ck}{n\dot{\epsilon}}\right) dk \approx \frac{\dot{\epsilon}}{\sqrt{\dot{\epsilon}_{\min}\dot{\epsilon}_{\max}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{\dot{\epsilon}_{\min}\dot{\epsilon}_{\max}}}{\dot{\epsilon}}\right)\right]. \quad (2)$$

Здесь $C \approx \sqrt{\dot{\epsilon}_{\min}\dot{\epsilon}_{\max}}$ - некоторая константа; $\dot{\epsilon}_{\min}$, $\dot{\epsilon}_{\max}$ - минимальная и максимальная скорости деформации в эксперименте.

Соотношения (1) и (2) связывают нормированную амплитуду A излучаемого импульса АЭ скопления дислокаций со скоростью $\dot{\epsilon}$ деформации.

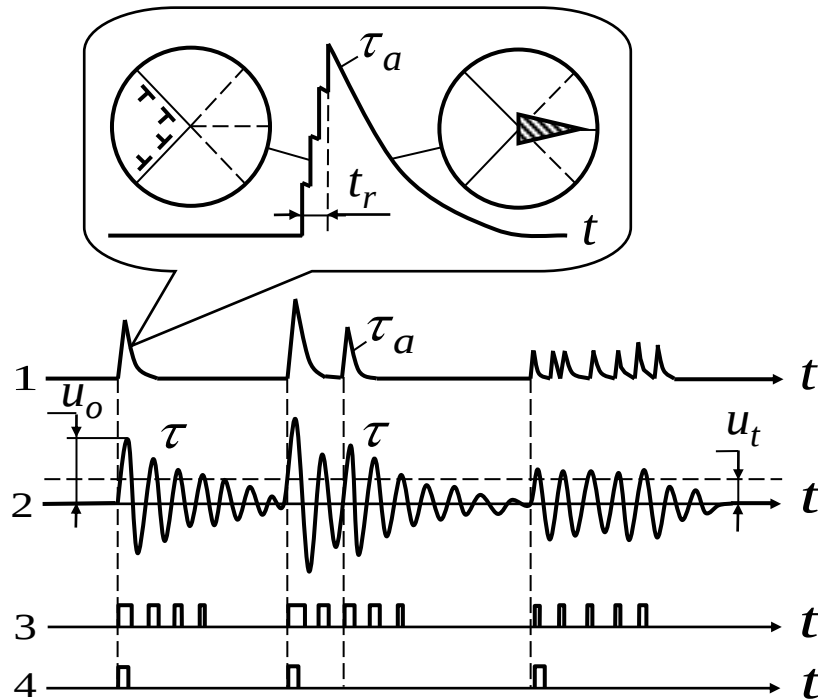


Рис.3.2 – Акт АЭ при дислокационном зарождении микротрещины и его регистрация приемной аппаратурой: 1 – поток излученных актов АЭ; 2 – поток регистрируемых радиоимпульсов АЭ; 3 – поток осцилляций АЭ; 4 – поток огибающих протектированных сигналов АЭ

Аналогичные зависимости выполняются и при объединении скопления микротрещин в макротрещину.

Вследствие многомодового распространения, отражения, трансформации типов волн, затухания высокочастотных составляющих и резонансных свойств приемной аппаратуры, регистрируемые сигналы АЭ сильно отличаются от излученных упругих импульсов АЭ. Обычно регистрируемые сигналы АЭ имеют вид радиоимпульсов с максимальной (пиковой) амплитудой u_0 и затухающей по экспоненте (с постоянной времени τ) амплитудой колебаний (диаграмма 2 на рис.3.2). При этом чаще всего измеряют превышающее порог отсечки количество осцилляций сигналов АЭ N (диаграмма 3 на рис. 3.2) и $\dot{N}$ - скорость счета АЭ (количество осцилляций в единицу времени), а так же суммарное количество огибающих протектированных импульсов (вспышек

АЭ) АЭ N_{Σ} (диаграмма 4 на рис. 3.2) и активность АЭ $\dot{N}_{\Sigma}$ (количество продетектированных импульсов в единицу времени) [3].

Акустическая эмиссия при физико-химических процессах

В последнее время обнаружено, что метод АЭ позволяет получать ценную (часто безальтернативную) информацию о кинетике химических и физико-химических процессов в жидких средах.

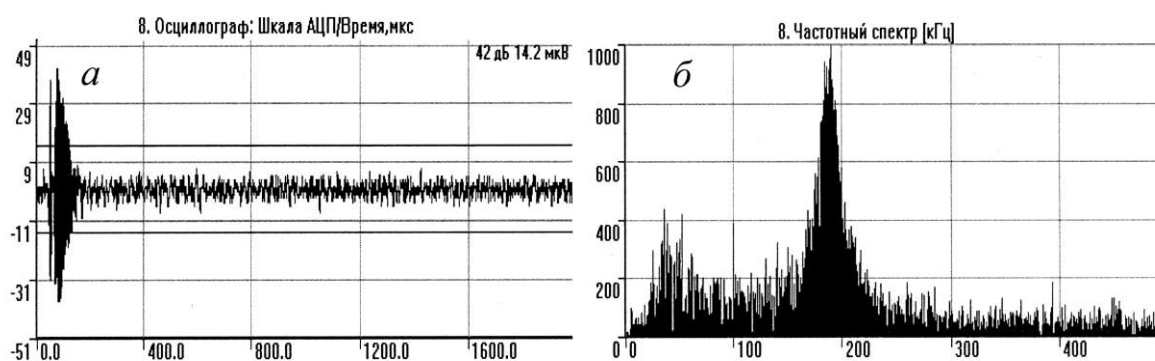


Рис.3.3 – Форма (а) и частотный спектр (б) импульса акустической эмиссии в процессе растворения кристалла NiSO_4 . Время от начала процесса – 3 мин 05 сек.

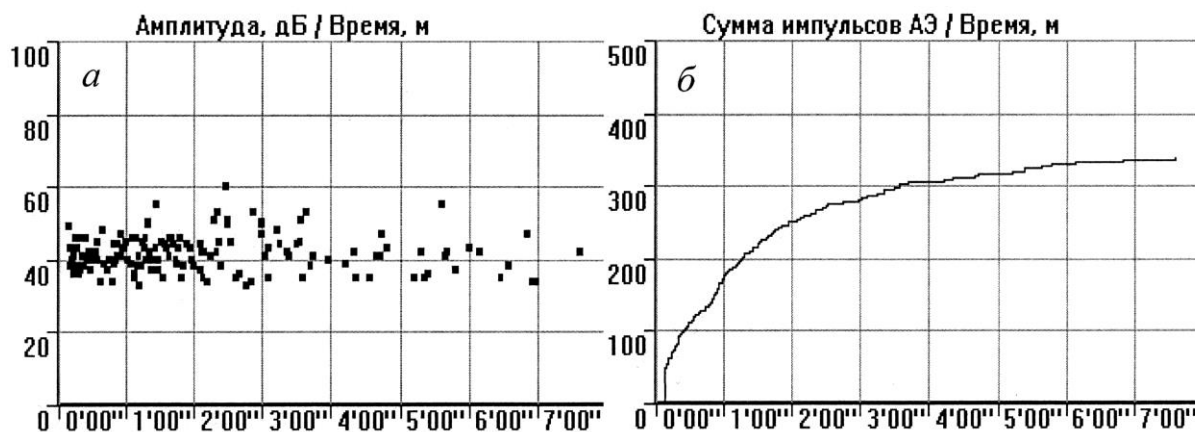


Рис. 3.4 – Амплитуда (а) и кинетика накопления импульсов АЭ (б) в процессе растворения кристалла NiSO_4 . (скриншоты с экрана A-Line 32D)

Установлено, что такие процессы, как растворение, расплавление, электролиз, гомогенные химические реакции тоже сопровождаются испусканием (эмиссией) акустических волн в звуковом и ультразвуковом диапазонах частот [4,5]. Рассмотрим более подробно кинетику изменения интенсивности потока $\dot{N}_a$ и общего количества актов АЭ N_a в процессе растворения кристалла NaCl , параметры АЭ которого приведены на рис. 3.5.

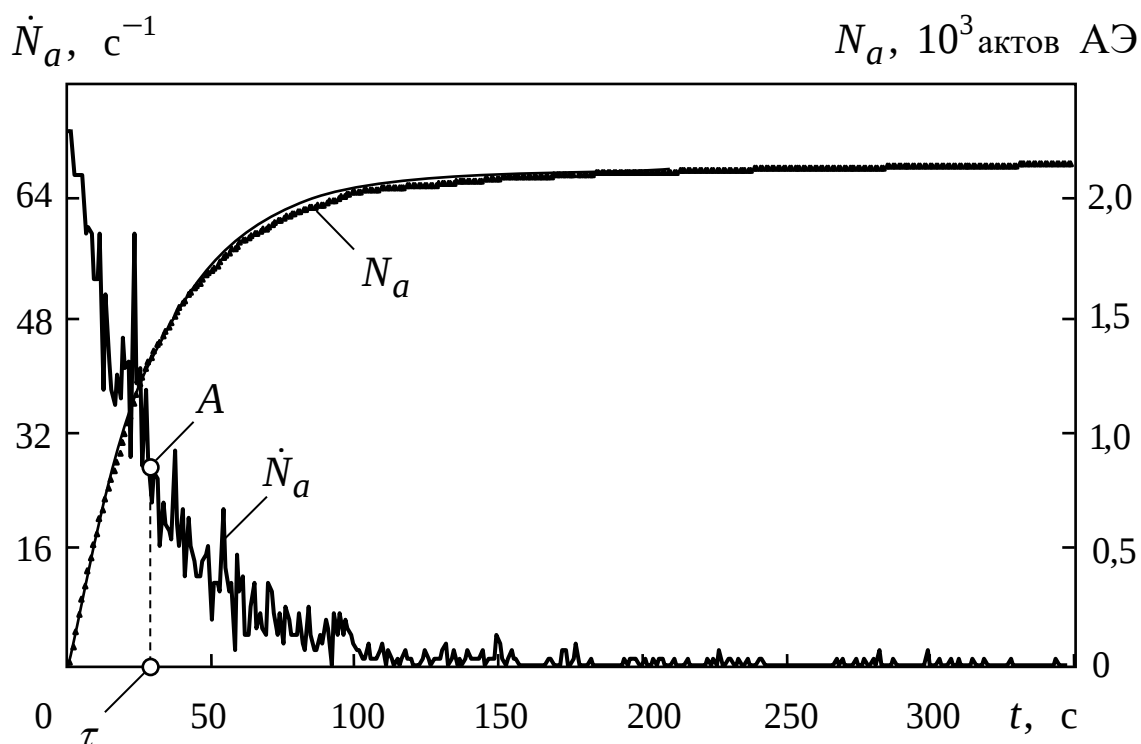


Рис. 3.5 – Динамика изменения интенсивности потока и суммарного количества актов АЭ в процессе растворения кристалла NaCl массой 0,17 г.

Пусть начальная масса кристалла растворяемого вещества равна m , а растворенного M . Тогда в любой момент времени масса кристалла равна разности $m - M$, а скорость растворения массы кристалла равна dM/dt . Полагая, что интенсивность потока (количество в единицу времени) актов АЭ dN_a/dt пропорциональна скорости изменения массы dM/dt растворенного вещества, можно записать следующее уравнение [5]:

$$\frac{dN_a}{dt} = K \frac{dM}{dt}, \quad (3)$$

где K – некоторый коэффициент пропорциональности.

Масса кристалла в любой текущий момент времени $m - M$, а скорость растворения массы кристалла равна dM/dt . Полагая, что эта скорость растворения пропорциональна текущему значению массы кристалла, получим следующее дифференциальное уравнение процесса:

$$\frac{dM}{dt} = k(m - M) \quad (4)$$

где k – некоторый коэффициент пропорциональности.

Интегрируя это уравнение, получим решение относительно текущего значения массы кристалла $m - M$ при начальном условии $M = 0$, при $t = 0$:

$$m - M = me^{-t/\tau} \quad (5)$$

где τ – постоянная времени релаксации, определяемая скоростью растворения. Подставив (5) в (3) и разделив переменные, получим следующее уравнение динамики изменения общего количества актов АЭ по мере растворения кристалла соли:

$$N_a = Km(1 - e^{-t/\tau}). \quad (6)$$

где N_a – суммарное количество актов АЭ к данному моменту времени t ; K – некоторый коэффициент, зависящий от чувствительности АЭ аппаратуры и методики регистрации акустических сигналов; m – масса кристалла в начальный момент времени; τ – постоянная времени релаксации процесса растворения, определяемая по данным эмиссии на рис.3.5.

Используя уравнение (6) можно рассчитать суммарное количество актов АЭ в любой момент времени для данной массы кристалла. На рис. 3.6 непрерывной кривой показан теоретический вид зависимости (6), а экспериментальные данные представлены микротреугольниками.

Наблюдается очень хорошее (с точностью лучше 3...5%) соответствие кривой (6) экспериментальным данным для NaCl, а также данным АЭ исследований растворения кристаллов NiSO₄. и других кристаллов. Это позволяет использовать формулу (6) для экспериментальной оценки динамики процесса растворения кристаллов по данным АЭ измерений.

Например, предварительно определив по данным АЭ экспериментов конкретные значения K и τ , можно затем по регистрируемым значениям N_a экспериментально оценить скорость растворения и массу оставшегося вещества. Конкретные значения постоянной времени растворения τ можно определить по падению значений графика зависимости dN_a / dt в е раз (точка А на рис. 3.6). Определив τ и подставив в (6) экспериментальные значения N_a в моменты времени $t \geq 3...5\tau$, а также исходное значение начальной массы вещества m , из формулы (6) легко получается конкретное значение коэффициента K .

Диагностика особых точек коэффициента трения антифрикционного покрытия методом акустической эмиссии

Как было указано ранее, механизм излучения импульсов АЭ в процессах трения имеет междисциплинарный характер, сложную физико-химико-механическую природу, основные особенности которой рассмотрены нами выше.

Форма и спектральный состав сигналов АЭ, экспериментально полученные на разных стадиях фрикционного взаимодействия пары ролик-колодка с многослойным наномодифицированным покрытием приведены на рис.3.6. [1] Исследование структуры поверхности образцов показало, что параметры сигналов АЭ на рис. 6а соответствуют стационарной стадии взаимодействия пары ролик-колодка, а на рис. 6б – стадии перехода от катастрофического разрушения покрытия к началу стадии трения уже без защитного покрытия. Видно, что трение на стадии разрушения покрытия сопровождается значительным (до 100 раз и более) повышением амплитуды сигналов АЭ и появлением в спектре АЭ большого количества дискретных частот. Таким образом становится возможной диагностика точки перехода от стадии разрушения покрытия к стадии трения без покрытия по возрастанию амплитуды и появлению большого количества дискретных частот в широком диапазоне сопутствующей АЭ [1].

Из анализа принимаемых сигналов следует, что процессы фрикционного взаимодействия сопровождаются настолько большим количеством излучаемых актов АЭ, что это приводит к почти полному перекрытию регистрируемых сигналов АЭ (см., например, рис. 3.6). Исследования показывают, что практически все отечественные и зарубежные АЭ диагностические комплексы, включая и такие известные системы, как Spartan и A-Line 32D теряют из-за перекрытия более 90 % событий АЭ при высокой интенсивности источников АЭ внутри тела.

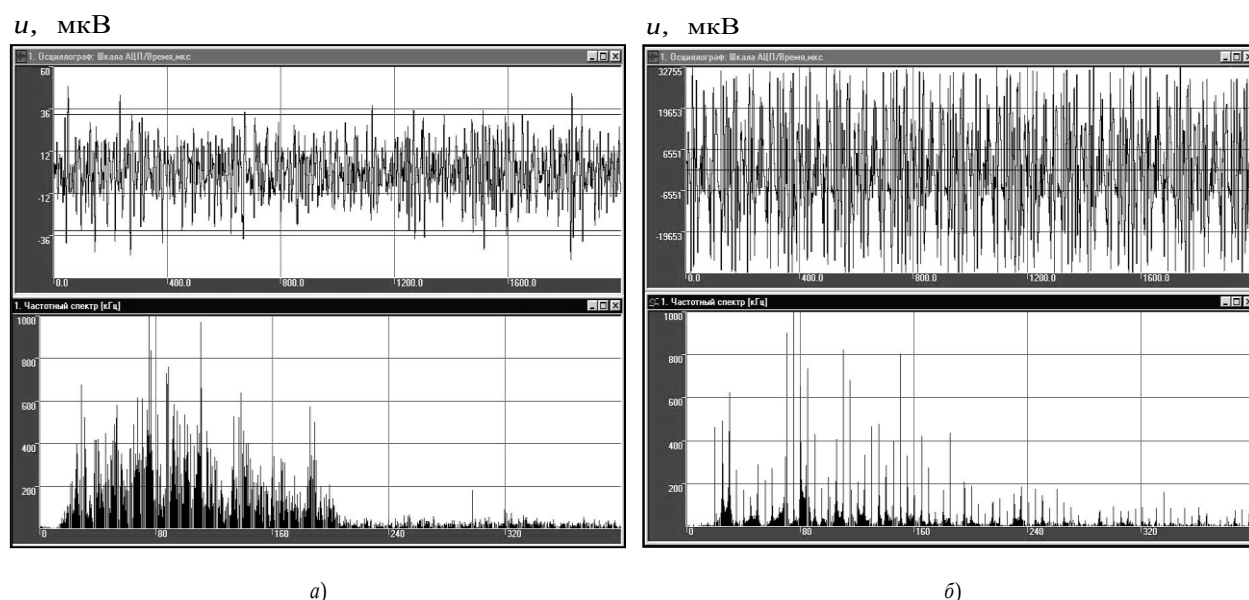


Рис. 3.6 – Форма и спектральный состав сигналов АЭ на начальных (а) и конечных (б) стадиях фрикционного взаимодействия пары ролик-колодка с многослойным наномодифицированным покрытием.

Для устранения этого недостатка, предложен и развивается междисциплинарный подход, позволяющий восстановление истинного (излученного внутри тела) потока актов АЭ по регистрируемым сигналам АЭ [3]. Такой подход ранее был уже использован при разработке АЭ методов диагностики механической прочности ответственных изделий и позволил заметно повысить достоверность результатов их диагностики [3]. Суть подхода состоит в определении требуемых характеристик исследуемого процесса по плотностям (или функциям распределения) данных параметров, общий вид которых устанавливается исходя из физической природы эффекта АЭ. При этом параметры конкретного распределения оцениваются по еще не перекрывшимся импульсам, а затем распределение экстраполируется и в область сильного искажения и перекрытия принимаемых сигналов эмиссии.

К сожалению, в процессе исследования пар трения обнаружилось настолько сильное искажение и перекрытие сигналов АЭ, что непосредственное применение такого подхода не обеспечило необходимую точность и достоверность процедуры восстановления. Вследствие этого метод пришлось модифицировать, и процедуру восстановления проводить не по интенсивности импульсов, а по интенсивности потока осцилляций регистрируемых сигналов на поверхности исследуемой пары трения. Такая задача восстановления потока излученных актов АЭ также была нами ранее рассмотрена. Для случая восстановления по осцилляциям получено следующее соотношение [3]:

$$\dot{N}_a = \dot{N} / (f - \dot{N}) \tau L(m, D), \quad (7)$$

Здесь $\dot{N}_a$ – интенсивность (количество в единицу времени) излученного (восстановленного) внутри материала потока актов АЭ; $\dot{N}$ – скорость счета (количество в единицу времени) осцилляций регистрируемых сигналов АЭ (смотри диаграммы 2 и 3 на рис. 3.2); f – частота заполнения сигналов АЭ (близка к резонансу датчика); τ – постоянная времени послезвучания сигнала АЭ в образце и приемном датчике; $L(m, D) = (m-1)^{-1} - (D^{m-1} - 1)^{-1} \ln D$ – некоторый параметр; m – показатель степени плотности амплитудного распределения; $D = u_{0\max} / u_t$ – динамический диапазон сигналов АЭ; $u_{0\max}$ – максимальная амплитуда сигналов АЭ; u_t – уровень порога дискриминации.

Если сигналы АЭ имеют большой динамический диапазон и $m \approx 2$ (что в большинстве случаев выполняется для реальной АЭ), то $L(m, D) \approx 1$ и соотношение (7) принимает чрезвычайно простую форму:

$$\dot{N}_a = \dot{N} / (f - \dot{N}) \tau. \quad (8)$$

При этом постоянная времени послезвучания τ легко оценивается по прохождению короткого калибровочного импульса (τ по определению равна длительности огибающей регистрируемого радиоимпульса АЭ на уровне падения его амплитуды в e раз).

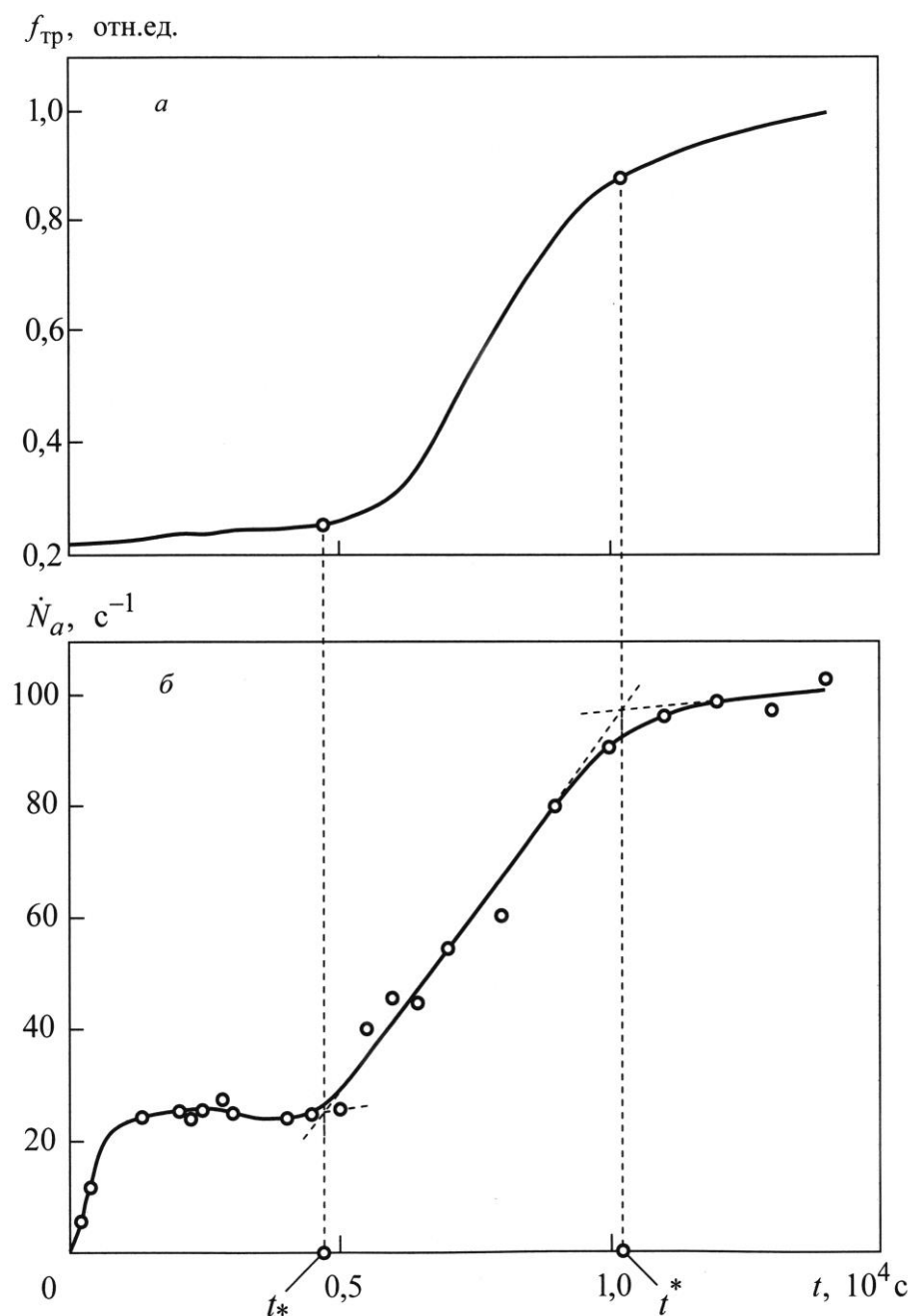


Рис. 3.7 – График зависимости коэффициента трения (а) и восстановленной интенсивности потока сопутствующей АЭ (б) от времени испытания пары ролик-колодка с многослойным наномодифицированным покрытием.

На рис. 3.7. приведены совместные графики изменения коэффициента трения $f_{тр}(t)$ и восстановленной с использованием (7) интенсивности потока

актов АЭ $\dot{N}_a(t)$ в процессе испытания многослойного антифрикционного покрытия. Видно, что эти зависимости подобны, имеют S – образный вид и особые точки. При этом на установившейся стадии трения интенсивность потока актов АЭ сохраняет приблизительно постоянное значение, а появление нижнего перелома коэффициента трения в момент времени t_* сопровождается соответствующим нижним переломом восстановленной интенсивности потока актов АЭ. Интересно, что этот перелом появляется еще до появления дискретных частот в спектре АЭ. Появление же верхнего перелома интенсивности потока актов АЭ в момент времени t^* практически совпадает с появлением аналогичного перелома коэффициента трения.

Исследование структуры поверхности трения образцов показало, что нижний перелом потока актов АЭ (при $t = t_*$) соответствует точке перехода от стационарной стадии к начальной стадии разрушения покрытия, а верхний перелом (при $t = t^*$) коррелирует с точкой перехода от катастрофического разрушения покрытия к началу стадии трения без защитного покрытия. В этой точке также наблюдается большое количество дискретных частот в спектре АЭ (рис. 3.6б).

Таким образом появляется возможность диагностики начальной стадии предразрушающего состояния антифрикционного покрытия по обнаружению нижнего перелома восстановленного потока актов сопутствующей АЭ и диагностики самого начала стадии трения без защитного покрытия по регистрации верхнего перелома потока актов АЭ. Сильная корреляция коэффициента трения с потоком актов АЭ (рис. 3.7) в принципе позволяет проводить экспресс оценку коэффициента трения по данным АЭ испытаний без прямого измерения этого коэффициента. Это позволяет количественно учесть влияние адгезионного сцепления на границе раздела компонент на фрикционные характеристики композитов, что необходимо учитывать при контроле состояния поверхностей пар трения [6].

Выводы:

1. Перед разрушением многослойного наномодифицированного покрытия в спектре сопутствующей АЭ регистрируется большое количество дискретных частот, что может быть использовано в качестве критерия диагностики стадии катастрофического разрушения покрытия.

2. Обнаруженная связь точек перехода от стационарной стадии к стадиям разрушения и трения без покрытия с амплитудой, спектром и интенсивностью восстановленного потока актов АЭ позволяет предложить новый метод диагностики многослойного наноструктурированного антифрикционного

покрытия по спектральному составу, амплитуде и интенсивности потока сопутствующего акустического излучения в ультразвуковом диапазоне частот.

Литература

1. Бердинский В. Л., Каныгина О. Н., Четверикова А. Г. Физические методы исследования веществ ОГУ 2014 г. 141 с. ЭБС КнигаФонд <http://www.knigafund.ru/books/185183>

2. Буйло С.И., Иваночкин П.Г., Мясникова Н.А. Диагностика особых точек коэффициента трения многослойного наномодифицированного антифрикционного покрытия методом акустической эмиссии. – Дефектоскопия, № 6, 2013, с. 26-31.

Буйло С.И., Иваночкин П.Г. Акустико-эмиссионная диагностика стадий фрикционного взаимодействия материалов. – Контроль. Диагностика, № 5, 2013, с.18-22.

4. Буйло С.И., Кузнецов Д.М. Акустико-эмиссионный контроль и диагностика кинетики физико-химических процессов в жидких средах. - Дефектоскопия, 2010, № 9, с. 74-80.

5. Буйло С.И., Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л., Трепачев В.В. Акустико-эмиссионный контроль и диагностика кинетики растворения кристаллических веществ. - Дефектоскопия, 2012, № 10, с.53-56.

6. Колесников В.И., Мясникова Н.А., Мигаль Ю.Ф. и др. Влияние адгезионного сцепления на границе раздела компонент на фрикционные характеристики полимерных композитов // Вестник РГУПС, 2011. № 4. С. 9-13.